

Über die Natur konkurrierender Wechselwirkungen in Cer-basierten 1-9-4 Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Augsburg



von

M. Sc. Christian Gold

geboren am 17.02.1981 in Augsburg

UNIVERSITÄT AUGSBURG

LEHRSTUHL FÜR CHEMISCHE PHYSIK UND MATERIALWISSENSCHAFTEN

AUGSBURG 2013

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Scherer
Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften
Universität Augsburg

Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda
Lehrstuhl für Experimentalphysik V
Universität Augsburg

Beginn der Promotion am: 01.01.2008

Eingereicht am: 09.12.2013

Tag der Disputation: 04.02.2014

für

Kristin

Ein Gelehrter in seinem Laboratorium

ist nicht nur ein Techniker;

er steht auch vor den Naturgesetzen

wie ein Kind vor der Märchenwelt.

Marie Curie (1867 - 1934)

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Motivation | 1 |
| 2. Theoretische Grundlagen | 7 |
| 2.1. Kondo-Effekt und Kondo-Gitter | 7 |
| 2.2. RKKY-Wechselwirkung | 10 |
| 2.3. Kristallfelder | 12 |
| 2.4. Wechselspiel von Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung | 15 |
| 2.5. Wechselspiel von Kondo-Effekt und Kristallfeldaufspaltung | 18 |
| 3. Experimentelle Methoden | 21 |
| 3.1. Probenpräparation | 21 |
| 3.2. Messmethoden | 24 |
| 3.2.1. Röntgenographische Untersuchungen | 24 |
| 3.2.2. Elementanalyse: EDX & ICP-OES | 26 |
| 3.2.3. Suszeptibilitätsmessungen | 27 |
| 3.2.4. Messungen der spezifischen Wärme | 28 |
| 3.2.5. Widerstandsmessungen | 28 |
| 3.2.6. Thermokraftmessungen | 29 |
| 3.2.7. Messungen der quasielastischen Neutronenstreuung | 29 |
| 4. CeNi₉Ge_{4-x}Si_x ($0 \leq x \leq 4$) | 33 |
| 4.1. Kristallographische Ergebnisse | 36 |
| 4.2. Magnetische Suszeptibilität | 45 |
| 4.3. Spezifische Wärme | 50 |

| | |
|--|------------|
| 4.4. Elektrischer Widerstand | 59 |
| 4.5. Thermokraft | 68 |
| 4.6. Inelastische Neutronenstreuung | 77 |
| 4.7. Diskussion und Schlussfolgerung | 80 |
| 5. CeNi₉Ge_{4-x}Ga_x (0 ≤ x ≤ 4) | 87 |
| 5.1. Kristallographische Ergebnisse | 88 |
| 5.2. Magnetische Suszeptibilität | 94 |
| 5.3. Spezifische Wärme | 101 |
| 5.4. Elektrischer Widerstand | 117 |
| 5.5. Thermokraft | 121 |
| 5.6. Diskussion und Schlussfolgerung | 124 |
| 6. CeNi_{9-x}T_xGe₄ (0 ≤ x ≤ 1) für T = Fe, Co und Cu | 129 |
| 6.1. Kristallographische Ergebnisse | 131 |
| 6.2. Magnetische Suszeptibilität | 137 |
| 6.3. Spezifische Wärme | 139 |
| 6.4. Elektrischer Widerstand | 147 |
| 6.5. Zusammenfassung im Rahmen eines modifizierten Doniach-Bildes . | 149 |
| 7. CeCo₉Ge₄ | 155 |
| 7.1. Kristallographische Ergebnisse | 156 |
| 7.2. Magnetische Suszeptibilität | 158 |
| 7.3. Spezifische Wärme | 160 |
| 7.4. Diskussion und Schlussfolgerung | 165 |
| 8. Zusammenfassung | 167 |
| A. Mögliches quantenkritisches Szenario in CeNi₉Si_{4-x}Ga_x (0 ≤ x ≤ 4) | 175 |
| B. Physikalische Eigenschaften potentieller Ni_{3-x}Fe_xGe - Fremdphasen | 179 |
| Literaturverzeichnis | 189 |

| | |
|--------------------------|------------|
| Konferenzbeiträge | 205 |
| Publikationsliste | 209 |
| Danksagung | 213 |
| Curriculum Vitae | 217 |

1. Motivation

Die Forschung auf dem Gebiet stark korrelierter Elektronensysteme stellt aufgrund zahlreicher bahnbrechender Phänomene einen aktiven und lebendigen Bereich der Festkörperphysik dar. Zu den faszinierendsten Vertretern dieser Materialklasse zählen neben Hochtemperatursupraleitern [1] und Legierungen auf Basis von Übergangsmetallen die einen gigantischen bzw. kolossalen Magnetowiderstand aufweisen [2, 3] auch intermetallische Schwere-Fermionen-Verbindungen (SF) (engl. „heavy fermion“) [4]. All diesen Materialien gemeinsam sind ihre Elektronen, die sich in räumlich stark lokalisierten Orbitalen (d , f) befinden. Aus diesem Grund kann die oftmals vernachlässigte Coulomb-Abstoßung der Elektronen als treibende Kraft der Korrelationsphysik in all diesen Systemen angesehen werden. Die Bewegung eines einzelnen Elektrons im Festkörper ist innerhalb dieser Systeme nicht länger unabhängig von seinen benachbarten Elektronen und man muss zu einer echten Vielteilchenbeschreibung, welche unter dem Begriff der starken Korrelation zusammengefasst wird, übergehen [5].

Der Name der SF wurde Ende der 70er Jahre von Steglich *et al.* [6] eingeführt, um elektronische Anregungen in dieser neuen Klasse intermetallischer Verbindungen zu beschreiben. Motiviert wurde diese Namensgebung durch die Beobachtung, dass Systeme, die auf regulären Gitterplätzen Elemente mit unvollständig gefüllten $4f$ - bzw. $5f$ -Schalen enthalten, durch das Auftreten des sogenannten Kondo-Effekts ein stark korreliertes Verhalten aufweisen [7]. Dieser Effekt ruft in diesen Verbindungen eine Wechselwirkung und Hybridisierung der lokalisierten Elektronen aus einem schmalen f -Band mit den Leitungselektronen aus einem breiten Leitungsband hervor. Im Gegensatz zu herkömmlichen Metallen führt diese Wechselwirkung zu einem ungewöhnlichen Tieftemperaturverhalten des Sommerfeld-

Koeffizienten der spezifischen Wärme $\gamma = C(T)/T|_{T \rightarrow 0}$ und der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$. Zum ersten Mal wurde ein derartiges Verhalten 1975 in der binären Verbindung CeAl_3 entdeckt [8]. Im Rahmen der Landau'schen Fermi-Flüssigkeitstheorie (FF) [9], die die Basis für das Verständnis schwach wechselwirkender Quasielektronen stellt, können die stark erhöhten Werte des Sommerfeld-Koeffizienten γ und der Pauli-Suszeptibilität χ in diesen Verbindungen durch eine hohe effektive Masse der Elektronen und einem daraus resultierenden ungewöhnlich starken Anstieg der Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{N}(E_F)$ erklärt werden. Die effektive Masse der Elektronen kann Werte zwischen dem hundertfachen und dem tausendfachen der freien Elektronenmasse erreichen. Dieser für SF-Systeme charakteristische Sachverhalt gab diesen Verbindungen ihren Namen. Dabei ordnet man Materialien für gewöhnlich dann der Gruppe dieser Verbindungen zu, wenn der Sommerfeld-Koeffizient γ Werte von der Größenordnung 0.4 J/mol K^2 überschreitet [4].

Stark korrelierte Elektronensysteme die auf dem Lanthanoid Cer basieren weisen, verursacht durch die Konkurrenz dreier Wechselwirkungen, eine große Vielfalt unterschiedlicher Grundzustandseigenschaften auf, deren Natur von der Stärke der Hybridisierung abhängt. Somit kann durch (i) direkte Korrelation zwischen lokalen $4f$ -Elektronen und den Leitungsbandelektronen die Bildung lokaler Kondo-Singulettts angeregt werden [7, 10, 11] oder es stellt sich durch (ii) indirekte RKKY-Wechselwirkung zwischen benachbarten Ceratomen langreichweitige magnetische Ordnung ein [12, 13, 14]. Diese Korrelationen können zudem stark von (iii) elektrostatischen Kristallfeld (KF)-Effekten, welche durch die Ligandenumgebung des Ceratoms verursacht werden, beeinflusst werden [15, 16]. Das Wechselspiel dieser drei Effekte führt in diesen Verbindungen zu einer enormen Manigfaltigkeit unterschiedlicher Grundzustände. Man findet unmagnetische (z.B. CeAl_3 [8] oder CeCu_6 [17]), antiferromagnetische (z.B. CeAl_2 [18]), ferromagnetische (z.B. CeRuPO [19]) aber auch supraleitende (z.B. CeCu_2Si_2 [6] oder CeCoIn_5 [20]) Grundzustände sowie mögliche Übergänge zwischen diesen.

In den letzten 20 Jahren standen immer mehr Systeme im Fokus der Grundlagen-

forschung, deren Verhalten sich nicht mit der FF-Theorie erklären lässt [21]. Eine häufige Ursache dieses sogenannten Nicht-Fermi-Flüssigkeit-Verhaltens (NFF) ist die Nähe des Systems zu einem quantenkritischen Punkt (QKP). An solch einem Punkt tritt ein kontinuierlicher Übergang zwischen zwei Grundzuständen mit unterschiedlicher Symmetrie auf, z.B. von einem magnetisch ordnenden, symmetriebrechenden zu einem paramagnetischen FF-Zustand der ohne Symmetriebrechung erreicht wird. Das Auftreten eines solchen Übergangs am absoluten Nullpunkt der Temperatur lässt darauf schließen, dass nicht thermische Fluktuationen sondern Quantenfluktuationen die treibende Kraft für ein derartiges Szenario liefern. In diesem Zusammenhang wurde das Wechselspiel zwischen direkter Kondo-Abschirmung und indirekter RKKY-Wechselwirkung zahlreich untersucht [22, 23]. Des Weiteren kann auch die Interaktion zwischen Kondo-Effekt und der Aufspaltung des Kristallfelds zu quantenkritischem Verhalten führen. Coleman zeigte hierzu bereits auf theoretischer Ebene, dass sich eine erhöhte effektive Spinentartung \mathfrak{N} stabilisierend auf den paramagnetischen Kondo-Gitter Grundzustand auswirkt [24]. Die effektive Spinentartung \mathfrak{N} beschreibt die Anzahl der Zustände, die durch das KF aufgespalten werden und eine mit der Kondo-Energie vergleichbare Energie besitzen. Abgesehen von den drei bis dato bekannten Tuningparametern (i) chemische Substitution [25], (ii) hydrostatischer Druck [26] und (iii) externes Magnetfeld [27] sollte somit auch die Variation der KF-Niveaus ein System in Richtung eines quantenkritischen Punktes treiben können. Zum ersten und bislang einzigen Mal konnte ein solches Szenario in der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) experimentell beobachtet werden [28, 29]. In diesem System scheint die Quantenkritikalität nicht allein durch eine Änderung des Wechselspiels zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung, sondern auch durch eine Reduzierung der effektiven Grundzustandsentartung hervorgerufen zu werden.

Aufgrund ihrer Nähe zu einem QKP stellt die zum ersten Mal auf der „International Conference on Magnetism 2003“ (ICM 2003) in Rom vorgestellte ternäre 1-9-4 Verbindung CeNi_9Ge_4 einen vielversprechenden Kandidaten für eine detaillierte-

re Untersuchung dieses neuen Tuningparameters dar [30]. Normalerweise zeichnen sich Cersysteme, in denen die Bildung der Kondo-Singulets bei sehr tiefen Temperaturen stattfindet, durch einen magnetisch ordnenden Grundzustand aus [31]. Anders verhält es sich in der Verbindung CeNi_9Ge_4 . Trotz seiner geringen Kondo-Temperatur von ca. 3 K [32] weist dieses System einen paramagnetischen Grundzustand auf [30]. Aufgrund der tetragonalen Kristallsymmetrie erfolgt eine KF-Aufspaltung in drei Kramer-Dubletts. Dabei ist die Energie der KF-Aufspaltung der beiden niederenergetischen Dubletts ($\Gamma_7^{(2)}$, $\Gamma_7^{(1)}$) mit $\Delta_{1-2} \simeq 6$ K ungewöhnlich gering und somit von gleicher Größenordnung wie die Energie der Kondo-Abschirmung [32]. Angesichts dieser Tatsache trägt das erste angeregte Dublett $\Gamma_7^{(1)}$ maßgeblich zum Grundzustand bei und man spricht für CeNi_9Ge_4 aufgrund der erhöhten effektiven Spinentartung von $\mathfrak{N} \leq 4$ von einem „Quasi“-Quartett-Grundzustand [28]. Dieses ungewöhnliche Verhalten spiegelt sich auch in den magnetischen und thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindung wider. Neben dem bisher höchsten, jemals unter den paramagnetischen Cersystemen beobachteten Sommerfeld-Koeffizienten γ von etwa 5.5 J/molK^2 bei 0.08 K [30, 33], weist diese Verbindung auch typische NFF-Eigenschaften auf. Beispielsweise zeichnet sich dieses System durch ein stark temperaturabhängiges Sommerfeld-Wilson-Verhältnis - $R = \chi/\gamma$ - für Temperaturen unterhalb von 1 K aus. Anhand einer Verdünnung des magnetischen Cergitters durch unmagnetische Lanthanionen konnte für $\text{Ce}_{1-y}\text{La}_y\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ gezeigt werden, dass Einzelioneneffekte (Kondo-Effekt und KF-Aufspaltung) für das ungewöhnliche Tieftemperaturverhalten verantwortlich sind [33].

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, durch gezielte Änderung der Ligandenumgebung der Ceratome die vorherrschende Spin-Fluktuations-Dynamik des ungewöhnlichen Grundzustands in CeNi_9Ge_4 systematisch zu untersuchen. Mögliche quantenkritische Szenarien, die durch eine Reduzierung der effektiven Spinentartung hervorgerufen werden standen dabei ebenso im Fokus der Untersuchungen, wie die Suche nach neuen, interessanten Vertretern der 1-9-4 Familie.

Erste experimentelle Ergebnisse werden in **Kapitel 4** vorgestellt. Mit Hilfe der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) soll, durch sukzessive Dotierung von Germanium durch Silizium, der Übergang von einer lokalen, exotischen Kondo-Physik in CeNi_9Ge_4 zu einer konventionellen Kondo-Physik mit einem Gesamtdrehimpuls $J = 5/2$, wie sie in der stöchiometrischen Verbindung CeNi_9Si_4 [34, 35] vorliegt, gezielt studiert werden. Gleichzeitig bietet die hier untersuchte Mischungsreihe die Chance, einen durch Substitution getriebenen Anstieg der effektiven Spinentartung von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 6$ für CeNi_9Si_4 experimentell zu untersuchen. Um ausgehend von CeNi_9Ge_4 eine Reduzierung der Hybridisierungsstärke und ein damit verbundenes Auftreten von magnetischer Ordnung zu bewirken kristallisierte sich das Element Gallium als geeigneter Substitutionspartner für das Hauptgruppenelement heraus. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen einen neuen stöchiometrischen Vertreter der 1-9-4 Familie phasenrein zu synthetisieren und detailliert zu charakterisieren. Die Eigenschaften dieser Verbindung CeNi_9Ga_4 sind in **Kapitel 5** zusammengefasst. Als größte Besonderheit in diesem System zeichnet sich der ungewöhnliche, magnetisch ordnende Grundzustand aus. Des Weiteren dient dieser Abschnitt dazu, anhand der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) den Übergang des effektiven Entartungsgrades von einem $\mathfrak{N} \leq 4$ -Grundzustand für CeNi_9Ge_4 auf einen, von Magnetismus geprägten $\mathfrak{N} = 2$ -Zustand für CeNi_9Ga_4 gezielt zu untersuchen. Das Augenmerk lag hierbei auf einem möglichen, durch Reduzierung der effektiven Spinentartung getriebenen, quantenkritischen Szenario.

Das **Kapitel 6** beschäftigt sich mit der Änderung der effektiven Spinentartung in Mischungsreihen, die sich durch eine Substitution auf den kristallographischen Positionen des Übergangsmetall Nickel auszeichnen. Das gefundene quantenkritische Szenario in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ repräsentiert dabei das erste System, in dem ein Quantenphasenübergang nicht alleine durch eine Änderung in der Balance zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung getrieben wird [28]. Vielmehr vermag in dieser Serie, die Reduzierung der effektiven Spinentartung die Ausbildung der unterschiedlichen Grundzustände zu beeinflussen. Erstaunlicherweise führt

aber nicht nur die Substitution von Nickel durch Kupfer (Elektronen) sondern auch die Substitution von Nickel durch Cobalt (Loch) für das System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ zur Ausbildung langreichweitiger magnetischer Ordnung [36]. Diese Beobachtung steht allerdings im Widerspruch zum allgemeingültigen Doniach-Bild. Erwartungsgemäß sollte sich dieses System aufgrund des Anstiegs der Hybridsierungsstärke durch einen paramagnetischen FF-Zustand auszeichnen. Um aufzuklären, ob (i) das Wechselspiel zwischen Kondo-Abschirmung und RKKY-Wechselwirkung, (ii) die Änderung der effektiven Spinrentartung oder (iii) eine Balance der drei Interaktionen als ausschlaggebender Parameter für die Feinabstimmung der beiden Systeme $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ (T : Co, Cu) angesehen werden kann, wird für weitere Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit die Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) hergestellt und untersucht.

Abschließend werden in **Kapitel 7** die ersten Ergebnisse eines weiteren neuen Vertreters der 1-9-4 Familie vorgestellt. Bei dieser Verbindung handelt es sich um das ternäre System CeCo_9Ge_4 . Dieses System zeichnet sich im Tieftemperaturbereich ebenfalls durch magnetische Ordnung aus. Der Magnetismus wird hier allerdings im Gegensatz zu den Nickelverbindungen nicht alleine von den lokalisierten $4f$ -Momenten getragen. Ferner bildet sich im Untergitter der Cobaltatome ein zusätzlicher itineranter magnetischer Beitrag aus $3d$ -Leitungselektronen aus.

Mit Hilfe einer Vielzahl experimenteller Ergebnisse soll abschließend für die pseudo-ternären 1-9-4-Verbindungen die Erstellung einer Übersicht gelingen, die verdeutlicht welche Mechanismen das Auftreten eines QKP in diesen Systemen begünstigen bzw. verhindern.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die komplexen theoretischen Grundlagen der Physik der Kondo-Gitter-Systeme kompakt dargestellt. Im Folgenden wird sich auf Systeme mit teilweise besetzten $4f$ -Schalen konzentriert. Intermetallische Verbindungen dieser Familie zeichnen sich, im Gegensatz zu herkömmlichen Metallen, durch signifikante Änderungen ihres physikalischen Verhaltensmusters bei tiefen Temperaturen aus. Ein besonderer Stellenwert kann hierbei den lokalisierten magnetischen $4f$ -Momenten zugeschrieben werden. Diese ermöglichen die Ausbildung unterschiedlicher Korrelationseffekte, deren Präsenz bzw. Interaktion ausschlaggebend für die Vielfalt interessanter und zum Teil bis heute unverstandener Phänomene in der Klasse der stark korrelierten Elektronensysteme ist.

2.1. Kondo-Effekt und Kondo-Gitter

Seitdem Kamerlingh Onnes im Jahr 1908 die technische Umsetzung der Verflüssigung von ^4He realisierte [37], stand die Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens klassischer Metalle im Blickpunkt der Festkörperphysik. Bereits 1934 gelang es de Haas *et al.* im elektrischen Widerstandsverhalten $\rho(T)$ nominell reiner Metalle nach Durchschreiten eines Minimums einen logarithmischen Anstieg hin zu tiefen Temperaturen zu beobachten [38]. Diese Kuriosität ging mit einem stark erhöhten Sommerfeld-Koeffizienten $\gamma = C(T)/T|_{T \rightarrow 0}$ der spezifischen Wärme einher. Zusätzlich stellte man in diesen Verbindungen einen Übergang der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ vom Curie-Weiss-Verhalten bei hohen Temperaturen zu Pauli-Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen fest, bei dem das effektive magnetischen Moment zusehends reduziert wird.

Kondo-Effekt

Erst 1964 gelang es Kondo dieses ungewöhnliche Tieftemperaturverhalten theoretisch zu erklären. Mit Hilfe der Störungstheorie dritter Ordnung konnte er im Rahmen des s - d -Modells [39] zeigen, dass die Ursache für den nach ihm benannten Kondo-Effekt in der Hybridisierung der lokalisierten magnetischen d -Momente mit Spin \vec{S} und den Leitungselektronen mit Spin \vec{s} begründet liegt [7]. Diese Wechselwirkung, die zu einer effektiven Austauschwechselwirkung $\mathcal{J}_{\text{Kondo}} < 0$ führt, wird über den Kondo-Hamiltonian wie folgt beschrieben:

$$\mathcal{H}_{\text{Kondo}} = -2\mathcal{J}_{\text{Kondo}}\vec{S}\vec{s} \quad (2.1)$$

Die negative Kopplung bewirkt, dass die Leitungselektronen bevorzugt antiferromagnetisch mit den magnetischen Störstellen koppeln und sich somit Singulettzustände mit einem Gesamtspin von Null ausbilden. Diese sind gegenüber ihren Triplettzuständen mit $S = 1$ energetisch begünstigt. Die charakteristische Energie dieser Wechselwirkung beschreibt den Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen und wird als Kondo-Temperatur T_K bezeichnet [40, 41].

In Abhängigkeit von dieser Temperatur lassen sich bereits erste Aussagen bezüglich der physikalischen Eigenschaften verdünnter Kondo-Systeme treffen. Für $T \gg T_K$ sind alle Zustände gleichmäßig besetzt. Während $\chi(T)$ aufgrund der freien magnetischen Momente typisches Curie-Weiss-Verhalten aufweist, verhalten sich $C(T)$ und $\rho(T)$ in diesen Verbindungen analog zu gewöhnlichen Metallen.

Bei $T \sim T_K$ bildet sich dann eine spinpolarisierte Wolke aus Leitungselektronen (Kondo-Wolke) aus, die zu einer Abschirmung des lokalisierten magnetischen Moments führt (siehe Abbildung 2.1 a)). Zeitgleich entwickelt sich in der Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie $\mathcal{N}(E_F)$ die sogenannte Abrikosov-Suhl-Resonanz in der Steuamplitude, deren Halbwertsbreite in guter Übereinstimmung T_K entspricht [42, 43]. Diese Erhöhung in $\mathcal{N}(E_F)$ ist die treibende Kraft für die hohen effektiven Massen m^* in diesen Verbindungen. Aufgrund ihrer direkten Proportionalität zu $\mathcal{N}(E_F)$, nach dem Modell der freien Elektronen, führt eine derartige Erhöhung auch zu großen γ -Werten und hohen Pauli-Suszeptibilitäten. Der Widerstand verdünnter Kondo-Systeme zeichnet sich im Bereich der Abschirmung

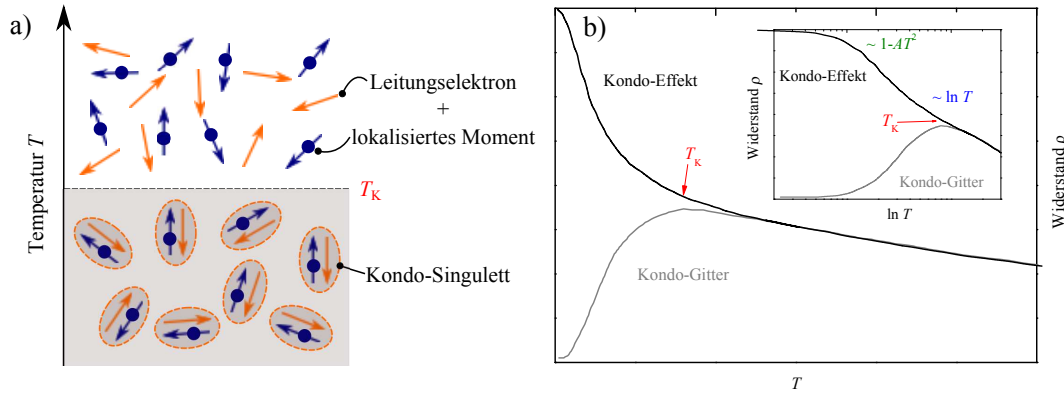


Abbildung 2.1.: a) Graphische Skizzierung des Kondo-Effekts. Unterhalb einer kritischen Temperatur T_K schirmen die Spins der Leitungselektronen (orange Pfeile) die freien lokalen magnetischen $4f$ -Momente (blaue Kreise mit Pfeil) ab. Durch die erhöhte Streuung der Leitungselektronen erfolgt ein Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstands, wie er in b) für ein verdünntes Kondo-System und ein konzentriertes Kondo-Gitter dargestellt ist. Hierbei handelt es sich um theoretisch berechnete Kurvenverläufe nach Cox und Grewe [44].

durch ein ausgeprägtes Minimum mit darauffolgendem logarithmischem Anstieg aus (siehe Abbildung 2.1 b)) [44]. Der Unterschied zum Widerstandsverhalten klassischer Metalle beruht auf einem zusätzlichen Beitrag im Widerstand ρ_K , der durch die Spin-Flip-Streuung der Leitungselektronen mit den magnetischen Verunreinigungen zustande kommt.

Für $T \ll T_K$ ist dann lediglich das Kondo-Singulett besetzt und die lokalisierten Momente sind komplett abgeschirmt. Dadurch nimmt $\chi(T)$ die temperaturunabhängige Pauli-ähnliche Suszeptibilität der itineranten Elektronen an. Im Widerstand zeigt sich allerdings nicht die von Kondo vorhergesagte logarithmische Divergenz bei tiefen Temperaturen. Stattdessen tritt die im Insert der Abbildung 2.1 b) dargestellte Sättigung auf, deren exakte Lösung erst 1980 von Andrei, Tsvelick und Wiegmann beschrieben werden konnte [45, 46].

Kondo-Gitter

Der Übergang vom Einzelionen-Kondo-Effekt zu den sogenannten Kondo-Gittern erfolgt dadurch, dass die lokalisierten Momente periodisch in ein Kristallgitter eingebaut sind. Aufgrund der relativ großen Ausdehnung der einzelnen Kondo-

Singulett (1000 Å) [47] überlappen ihre Kondo-Wolken und die betroffenen Leitungselektronen spüren zunehmend das periodische Potential der lokalisierten Ionen. Es bilden sich mit Bloch-Wellen vergleichbare Zustände schwerer Quasiteilchen aus und im Gegensatz zu verdünnten Kondo-Systemen setzen Kohärenzeffekte ein. Besonders anschaulich lässt sich dieser Unterschied in $\rho(T)$ zeigen. Zu diesem Zweck ist in Abbildung 2.1 b) die Temperaturabhängigkeit von $\rho(T)$ eines verdünnten Kondo-Systems und eines Kondo-Gitters gegenübergestellt [44].

Oberhalb von T_K wird das Widerstandsverhalten in beiden Fällen von inelastischen Kondo-Streuprozessen bestimmt. Dies lässt sich durch den logarithmischen Anstieg hin zu tiefen Temperaturen bestätigen. Aufgrund der Gitterperiodizität nimmt dieser inelastische Streubetrag für Kondo-Gitter unterhalb von T_K immer mehr ab und $\rho(T)$ läuft schließlich gegen null, wie es von Bloch vorhergesagt wurde. Da die Quasiteilchen in dem schmalen Energieband allerdings nur schwach wechselwirken, können sie als FF-Zustand [9] schwerer Quasiteilchen mit einer renormalisierten effektiven Masse, die sich zwischen dem hundert- bis tausend-fachen der freien Elektronenmasse befindet, beschrieben werden [48].

2.2. RKKY-Wechselwirkung

In den meisten Verbindungen mit nicht vollständig gefüllter $4f$ -Schale besitzen die Lanthanoidatome einen so großen Abstand, dass ihre Wellenfunktionen nicht direkt überlappen und somit auch nicht direkt miteinander wechselwirken können. Allerdings ermöglicht die starke Lokalisierung der f -Orbitale einen indirekten Austausch über die Polarisierung der Leitungselektronen. Vorgeschlagen wurde dieser Mechanismus zunächst von Rudermann und Kittel für die Ordnung von Kernmomenten [12]. Kurze Zeit später erweiterten Kasuya [13] und Yoshida [14] diesen Mechanismus auf elektronische Spin-Systeme.

Bei dieser, nach ihren Entdeckern benannten RKKY-Wechselwirkung polarisiert ein lokalisiertes Moment mit Spin \vec{S}_i die Wellenfunktionen der umgebenden Leitungselektronen und führt zu einer langreichweitigen, räumlich oszillierenden Spinpo-

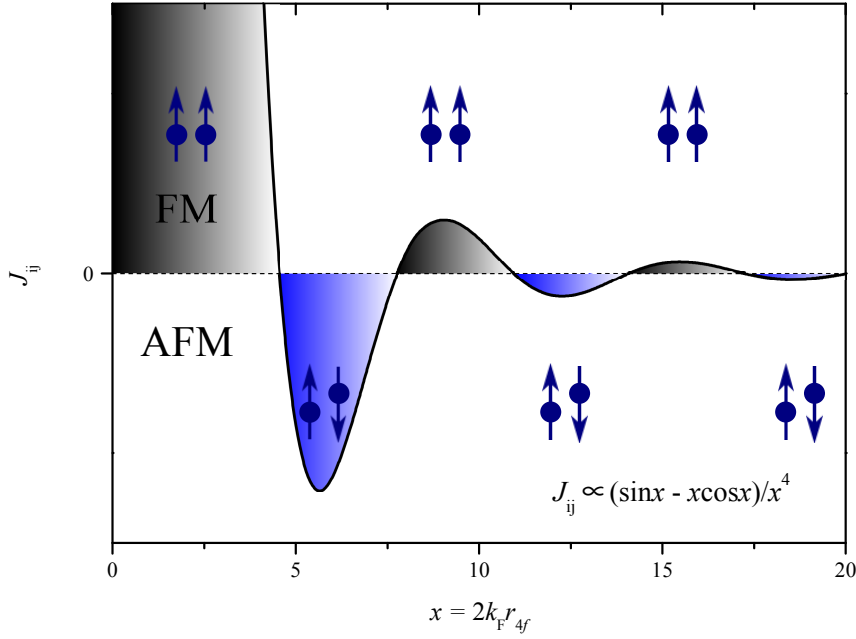


Abbildung 2.2.: Darstellung der RKKY-Wechselwirkung in Abhängigkeit von $x = 2k_F r_{4f}$. Durch den oszillierenden Charakter erfolgt für positive (negative) Werte eine ferromagnetische (antiferromagnetische) Ausrichtung der Spins zwischen benachbarten $4f$ -Momenten.

larisation der Leitungselektronen, welche das benachbarte $4f$ -Moment mit Spin \vec{S}_j spürt. Das resultiert in einer Kopplung der Momente untereinander, die über die Austauschwechselwirkung \mathcal{J}_{ij} , im Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{RKKY}} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.2)$$

beschrieben ist. Durch Fouriertransformation von \mathcal{J}_{ij} ergibt sich für die räumliche Ausdehnung der RKKY-Wechselwirkung ein oszillierender Term,

$$-F_x = (\sin x - x \cos x) / x^4 \quad (2.3)$$

der über $x = 2k_F r_{4f}$ vom Fermi-Wellenvektor k_F und dem Abstand r_{4f} zwischen benachbarten $4f$ -Ionen abhängt. Da es sich bei der Kittel-Funktion um eine in x sinusförmig oszillierende Funktion handelt, weist auch \mathcal{J}_{ij} ein mit r^{-3} abklingendes, oszillierendes Verhalten auf (siehe Abbildung 2.2).

Das resultiert in einer abstandsabhängigen Ausrichtung der Spins in ferromagnetischer ($\mathcal{J}_{ij} > 0$) oder antiferromagnetischer Anordnung ($\mathcal{J}_{ij} < 0$). Üblicherweise

tritt in Kondo-Gittern eine effektive antiferromagnetische Kopplung auf. Vereinzelt kann aber auch ein ferromagnetischer Grundzustand beobachtet werden (für einen Überblick wird auf Referenz [49] verwiesen). Aber nicht nur langreichweitige magnetische Ordnung sondern auch eine Frustration der Spins bzw. Spinglasverhalten lässt sich in Kondo-Gittern finden [50].

2.3. Kristallfelder

Eine weitere Besonderheit die sich im physikalischen Verhalten der Lanthanoidverbindungen widerspiegelt geht auf das Jahr 1929 zurück. Ursprünglich entwickelte Bethe mit der sogenannten Kristallfeldtheorie ein rein elektrostatisches Modell zur Erklärung der elektronischen Struktur von Übergangsmetallkomplexen [51]. Sie lässt sich aber auch auf das magnetische Verhalten der $4f$ -Systeme übertragen [52, 16].

Im Mittelpunkt dieser Theorie steht ein elektrischer Feldgradient (Kristallfeld), der von der Ladungsumgebung der Lanthanoidionen hervorgerufen wird. Aufgrund des im Kristall erzeugten Potentials V_C muss der Hamiltonoperator für ein derartig komplexes System neben den Beiträgen für die Coulomb- und kinetische Energie sowie der Spin-Bahn-Kopplung \mathcal{H}_{SB} um einen zusätzlichen Anteil

$$\mathcal{H}_{KF} = -|e| \sum_{i=1}^N V_C(\vec{r}_i) \quad (2.4)$$

erweitert werden. Dieser Ausdruck lässt sich mit Hilfe des Wigner-Eckhart-Theorems [53, 54] und der Stevens-Operator-Methode [55] in eine elegantere Form überführen

$$\mathcal{H}_{KF} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (2.5)$$

(für eine ausführliche theoretische Herleitung dieses Sachverhalts wird auf die Referenzen [56, 57] verwiesen). Der KF-Hamiltonian lässt sich somit alleine in Abhängigkeit von den KF-Parametern B_n^m und den Stevens-Operatoren O_n^m beschreiben. Ihre Anzahl variiert in Relation zur Kristallsymmetrie. Exemplarisch für die Materialklasse der intermetallischen Lanthanoidverbindungen sind die Hamiltonopera-

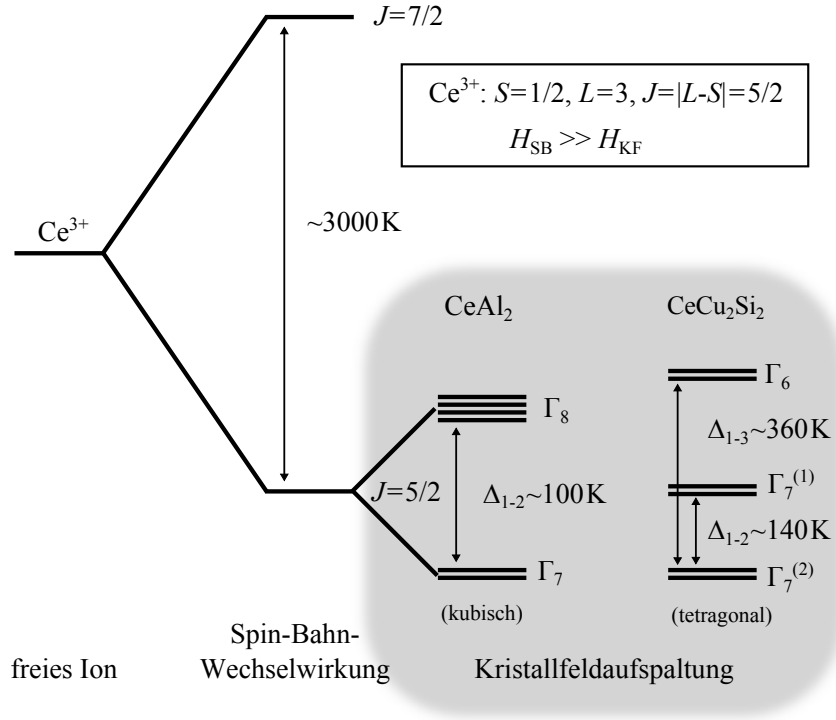


Abbildung 2.3.: Auswirkungen des Einflusses der Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie der KF-Aufspaltung auf die Energieschemata eines Ce^{3+} -Ions.

toren eines Ce^{3+} -Ions für den Fall einer kubischen Kristallsymmetrie [56]

$$\mathcal{H}_{\text{KF}} = B_4^0[O_4^0 + 5O_4^4] + B_6^0[O_6^0 + 21O_6^4] \quad (2.6)$$

sowie ihres tetragonalen Pendanten [58]

$$\mathcal{H}_{\text{KF}} = B_2^0O_2^0 + B_4^0O_4^0 + B_4^4O_4^4 \quad (2.7)$$

angegeben. Die aus den B_n^m -Parametern ermittelten Eigenfunktionen werden als Kramer-Zustände bezeichnet.

Bildlich lässt sich der Einfluss des Kristallfeldes auf die Orbitale des Ce^{3+} -Ions am einfachsten durch eine Gegenüberstellung der auftretenden Energien erklären (siehe Abbildung 2.3). Für das freie Lanthanoidion sind die Elektronenorbitale aufgrund ihrer Kugelsymmetrie zunächst vollständig entartet. In Verbindungen führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung allerdings zu einer Aufspaltung der energetischen Zustände in einen $J = 5/2$ -Grundzustand und einen ersten angeregten Zu-

stand mit $J = 7/2$. Dieses Multiplett ist jedoch für das Element Cer mit etwa 3000 K soweit vom Grundzustand entfernt, dass es folglich vernachlässigt werden kann [59]. Im Gegensatz zu den $3d$ -Verbindungen zeichnen sich die $4f$ -Systeme aber nicht durch eine Auslöschung ihres Bahndrehimpulses aus. Die Einhaltung der Hundschen Regeln ist somit auf die Unterschiede in der räumlichen Ausdehnung der jeweiligen Wellenfunktionen zurückzuführen. Ein stark ausladender Charakter der $3d$ -Orbitale steht einer weitgehenden Entkopplung und Lokalisierung der $4f$ -Elektronen gegenüber. In beiden Fällen führt dies zu einer Aufhebung der Entartung der Orbitale des Grundzustands und einem neuen Energieminimum des Gesamtsystems. Während die Symmetrie der jeweiligen Ladungsumgebung die Anzahl der entarteten Orbitale bestimmt, beeinflusst die Stärke des Kristallfelds die Größe der Aufspaltung [16]. Letztere ist für die Übergangsmetalle deutlich größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung und erklärt damit die beobachteten Abweichungen von den Hundschen Regeln. Für das in dieser Arbeit untersuchte Lanthanoid Cer ist die Aufspaltung infolge der Spin-Bahn-Kopplung größer als jene durch das KF.

Dies ist am Beispiel der beiden durch die Gleichungen 2.6 bzw. 2.7 repräsentativen Kristallsymmetrien in Abbildung 2.3 dargestellt. Als klassische Vertreter dieser beiden Klassen wurden die KF-Aufspaltungen der Verbindungen CeAl_2 (kubisch) und CeCu_2Si_2 (tetragonal) vergleichend gegenübergestellt. Das hochsymmetrische, kubische KF führt für das binäre System CeAl_2 zu einer Aufhebung der Entartung des $J = 5/2$ -Multipletts in ein Γ_7 -Dublett und ein Γ_8 -Quartett. Die Energiedifferenz der beiden Zustände (Δ_{1-2}) beläuft sich auf etwa 100 K [60]. Eine Reduktion der Symmetrie von kubisch auf tetragonal führt zur Ausbildung dreier Kramer-Dubletts. Neben einem Γ_6 -Dublett bilden sich für CeCu_2Si_2 zwei Γ_7 -Konfigurationen aus. Während diese beiden stark ähnelnden Zustände für das System CeCu_2Si_2 um 140 K voneinander getrennt sind beläuft sich die Aufspaltung zwischen Grundzustand und Γ_6 -Dublett auf 360 K [61]. Typische KF-Aufspaltungen der $4f$ -Systeme im Bereich von wenigen hundert Kelvin sind somit experimentell sowohl für makroskopische als auch mikroskopische Messmethoden gut zugäng-

lich. Für eine detaillierte Betrachtung der KF-Aufspaltung und ihr Einfluss auf die unterschiedlichen Messgrößen wird auf die experimentellen Kapitel verwiesen.

2.4. Wechselspiel von Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung

Aufgrund einer periodischen Anordnung der magnetischen $4f$ -Ionen in Kondo-Gittern stehen die indirekte RKKY-Wechselwirkung und der lokale Kondo-Effekt in direkter Konkurrenz zueinander. Um festzulegen warum für ein System entweder der magnetisch ordnende oder der paramagnetische Grundzustand eintritt, wurde das Wechselspiel dieser beiden Interaktionen phänomenologisch sehr anschaulich von Doniach im nach ihm benannten Diagramm beschrieben [62]. Mit Hilfe dieser Darstellung, die in Abbildung 2.4 in einer leicht modifizierten Form [63] wiedergegeben ist, konnten die experimentellen Ergebnisse zahlreicher Cersysteme erfolgreich interpretiert werden.

Neben den charakteristischen Temperaturen zur Kondo-Abschirmung (T_K) und zur RKKY-Wechselwirkung (T_{RKKY}) sind hier zusätzlich die Néel-Temperatur T_N der magnetischen Anomalien sowie die FF-Temperatur T_{FF} in Abhängigkeit von der Hybridisierungsstärke $\mathcal{J}\mathcal{N}(E_F)$ zwischen lokalisierten $4f$ -Elektronen und Leitungselektronen aufgetragen. Die Austauschwechselwirkungen des Kondo- bzw. RKKY-Hamiltonian werden mit \mathcal{J} bezeichnet, wohingegen $\mathcal{N}(E_F)$ die Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermi-Kante widerspiegelt.

Während die Energieabsenkung, die durch Bildung eines langreichweitig geordneten Zustands entsteht quadratisch von der Kopplungskonstanten abhängt (gestrichelte Linie),

$$T_{\text{RKKY}} \propto \mathcal{J}^2 \mathcal{N}(E_F) \quad (2.8)$$

steigt die Bildungsenergie des Kondo-Singulets exponentiell mit der Hybridisierung an (gestrichpunktete Linie).

$$T_K \propto e^{-1/\mathcal{J}\mathcal{N}(E_F)} \quad (2.9)$$

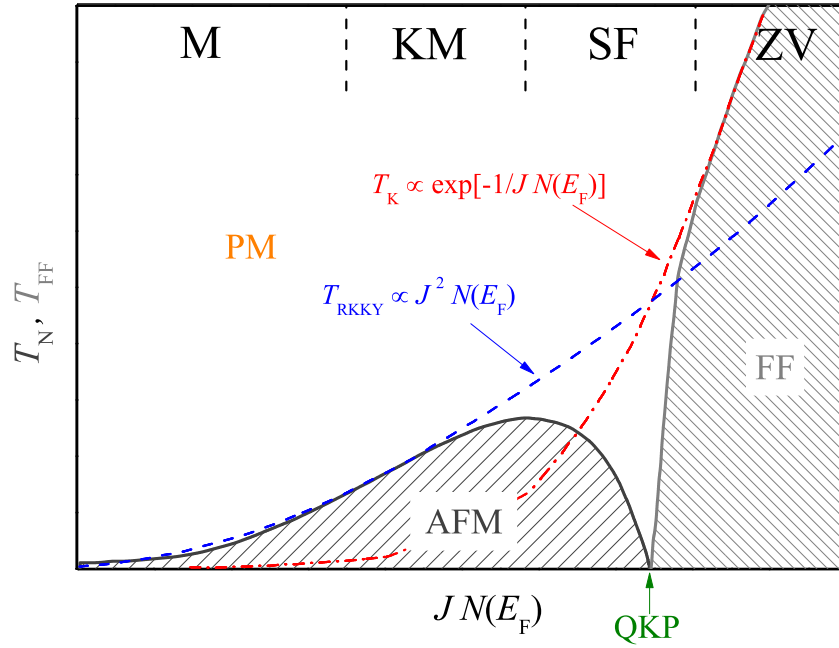


Abbildung 2.4.: Darstellung eines modifizierten Doniach-Diagramms nach Coleman [63]. Es beschreibt die qualitative Abhängigkeit der Kondo Temperatur T_K und der charakteristischen Temperatur der RKKY-Wechselwirkung T_{RKKY} von der Hybridisierungsstärke $JN(E_F)$.

Diese Abhängigkeiten ermöglichen die Ausbildung einer enormen Anzahl unterschiedlichster Grundzustände innerhalb der Klasse der $4f$ -Systeme [64]. Im oberen Abschnitt der Abbildung 2.4 wurden diese Grundzustände gekennzeichnet und werden im Folgenden in Relation zu T_K und T_{RKKY} eingeteilt:

- $T_K \ll T_{\text{RKKY}}$: In diesem Fall vermag die geringe Kondo-Energie es nicht mehr die lokalisierten magnetischen Momente abzuschirmen. Somit tritt unterhalb von T_N ein langreichweitig magnetisch ordnender Grundzustand auf. Aufgrund der Dominanz von T_{RKKY} spricht man bei diesen Verbindungen von klassischen $4f$ -Magneten (**M**).
- $T_K < T_{\text{RKKY}}$: Mit zunehmender Hybridisierung gewinnt T_K aufgrund ihrer exponentiellen Abhängigkeit sichtbar an Einfluss. Das effektive lokale magnetische Moment wird zunehmend abgeschirmt. Da T_{RKKY} aber immer noch die dominierende Wechselwirkung repräsentiert, beobachtet man für die so-

genannten Kondo-Magnete (**KM**) unterhalb von T_N weiterhin magnetische Ordnung.

- $T_K \sim T_{\text{RKKY}}$: Im Bereich vergleichbarer Größenordnung von T_K und T_{RKKY} tritt Schwere-Fermionen-Verhalten (**SF**) auf. Das effektive magnetische Moment wird mehr und mehr abgeschirmt und T_N durchläuft ein Maximum bevor die magnetische Ordnung kontinuierlich bis zum absoluten Nullpunkt der Temperatur unterdrückt wird. Eine derartige magnetische Instabilität im Phasendiagramm bezeichnet man als Quantenphasenübergang und den kritischen Wert bei dem er anzutreffen ist als quantenkritischen Punkt (QKP). Im Gegensatz zum klassischen Fall werden diese Übergänge nicht durch thermische Fluktuationen sondern durch sogenannte Quantenfluktuationen getrieben [65, 66]. Die unterschiedlichen Messgrößen zeichnen sich in der Umgebung dieser kritischen Punkte durch ein von der FF-Theorie abweichendes NFF-Verhalten aus [67]. Auch lässt sich vereinzelt Supraleitung in diesen Bereichen beobachten [68]. Mit steigender Hybridisierungsstärke stellt sich dann ein paramagnetischer FF-Grundzustand ein.
- $T_K > T_{\text{RKKY}}$: Für große Hybridisierungen verschiebt sich die Balance zwischen T_K und T_{RKKY} und das Verhalten wird von Kondo-Interaktionen dominiert. Es können Ladungsfluktuationen auftreten und man beobachtet zwischenvaleantes Verhalten (**ZV**) (siehe Referenz [69]).

Die Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$, wie sie im Doniach-Bild beschrieben ist, lässt sich für intermetallische Cerverbindungen mit Hilfe unterschiedlicher externer Parameter variieren und damit innerhalb des SF-Bereiches ein quantenkritisches Szenario induzieren. Hierzu zählen neben externem Druck [26] oder einem äußeren Magnetfeld [27] auch die chemische Substitution, bei der eine Aufweitung des Elementarzellenvolumens einen unmagnetischen Grundzustand bevorzugt [25].

2.5. Wechselspiel von Kondo-Effekt und Kristallfeldaufspaltung

Neben den drei klassischen Tuningparametern, die ein System in einen quantenkritischen Zustand überführen können, wurde bereits 1983 von Coleman ein weiterer Kontrollmechanismus aufgrund theoretischer Überlegungen vorgeschlagen. Die von ihm untersuchte effektive Spinentartung \mathfrak{N} spiegelt die Anzahl der KF-Niveaus wider, deren energetische Aufspaltung sich in der Größenordnung der Kondo-Energie des Systems befindet [24]. Da eine Erhöhung von \mathfrak{N} zu einer Unterdrückung eines magnetisch ordnenden Grundzustands führt, kann durch sukzessive Änderung des effektiven Entartungsgrades ein System von einem paramagnetischen in einen langreichweitig ordnenden Zustand überführt werden. Im Grenzbereich sollte auch in diesem Szenario quantenkritisches Verhalten beobachtet werden können. Auf experimenteller Ebene konnte dieser Mechanismus zum ersten Mal im Jahr 2009 von Peyker *et al.* für die pseudo-ternäre Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) bestätigt werden [28, 29]. Ob es sich bei dem Kupfersystem um einen Einzelfall handelt oder in der Klasse der 1-9-4 Verbindungen weitere vergleichbare Szenarien existieren, soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Für Experimentalphysiker lässt sich eine Änderung von \mathfrak{N} am besten anhand einer detaillierten Studie des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ untersuchen. In dieser Messgröße lassen sich die entsprechenden Beiträge zum Kondo-Effekt und zur KF-Aufspaltung nicht nur getrennt voneinander betrachten sondern es besteht auch die Möglichkeit der Analyse ihrer gegenseitigen Wechselwirkung.

Desgranges und Rasul gelang es die spezifische Wärme verschiedenster Entartungsgrade \mathfrak{N} für zwei unterschiedliche KF-Aufspaltungen im Rahmen eines Bethe-Ansatzes des CS-Modells theoretisch zu berechnen [70, 71]. Neben der spezifischen Wärme eines Sextetts, das sich aus drei äquidistanten Dubletts zusammensetzt gelang es ihnen auch die Abhängigkeiten eines Quartetts, welches in zwei Dubletts

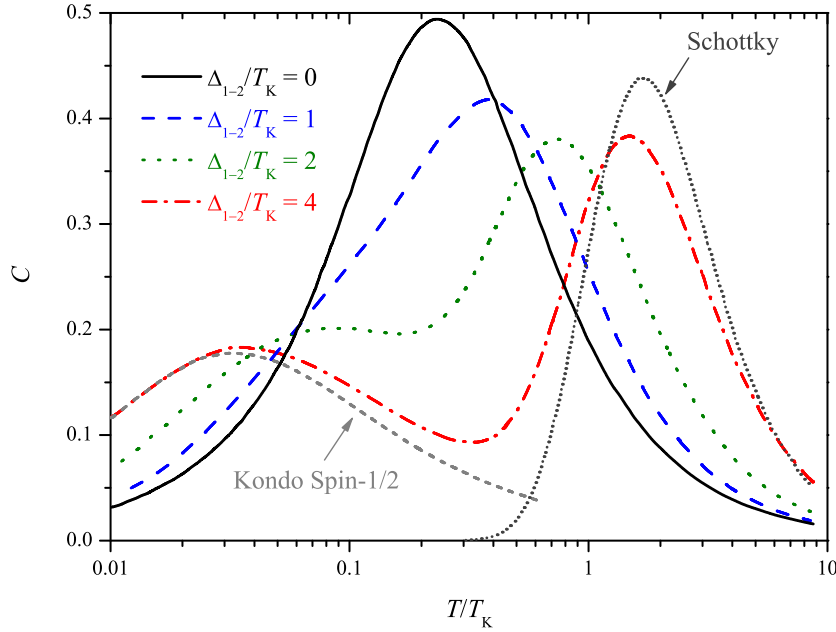


Abbildung 2.5.: Einfluss der KF-Aufspaltung eines Quartetts unterschiedlicher Größe ($\Delta_{1-2}/T_K = 0, 1, 2$ und 4) auf den Kondo-Beitrag zur spezifischen Wärme nach Desgranges und Rasul [70]. Zusätzlich sind für den speziellen Fall $\Delta_{1-2}/T_K = 4$ die korrespondierende Schottky-Anomalie und die Kondo-Kurve eines klassischen Spin-1/2-Systems aufgeführt.

aufspaltet, zu beschreiben.

Für Letzteres ist der magnetische Beitrag zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ für verschiedene Werte des Verhältnisses aus KF-Aufspaltung Δ_{1-2} und Kondo-Temperatur T_K in Abbildung 2.5 aufgetragen. Dieser Fall entspricht in grober Näherung der Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)}-\Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 , die im Mittelpunkt dieser Arbeit steht [28].

- $\Delta_{1-2}/T_K = 0$: Bei einer verschwindenden KF-Aufspaltung Δ_{1-2} führt die vergleichsweise hohe Kondo-Energie T_K zu einer Abschirmung des vollständig entarteten Grundzustands ($\mathfrak{N}=4$). Durch die Überlagerung und Verbreiterung der beiden KF-Niveaus bildet sich nur eine einzelne, ausgeprägte Anomalie in $\Delta C(T)$ aus, deren Intensität und Kurvenform exakt den Ergebnissen von Rajan für ein System mit Gesamtbahndrehimpuls $J = 3/2$ entspricht [72].
- $\Delta_{1-2}/T_K = 1, 2$: Mit steigender KF-Aufspaltung verschiebt das Maximum der

Anomalie kontinuierlich zu höheren Temperaturen, es verliert an Intensität und im Tieftemperaturbereich bildet sich eine Schulter aus.

- $\Delta_{1-2}/T_K = 4$: Ist die KF-Aufspaltung Δ_{1-2} dagegen deutlich größer als die Kondo-Energie T_K können die Leitungselektronen lediglich mit dem niederenergetischen Grundzustandsdublett hybridisieren ($\mathfrak{N} = 2$) und es bildet sich bei tiefen Temperaturen ein Maximum aus, das in guter Übereinstimmung der Kondo-Anomalie eines $J = 1/2$ -Systems entspricht (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 2.5). Aufgrund der geringen Kondo-Energie können Einflüsse des ersten angeregten KF-Niveaus im Tieftemperaturbereich vernachlässigt werden und es bildet sich eine Schottky-Anomalie in $\Delta C(T)$ aus.

3. Experimentelle Methoden

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben der 1-9-4 Familie wurden mit unterschiedlichen experimentellen Methoden zunächst bezüglich ihrer Stöchiometrie und Homogenität analysiert und anschließend ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert. Zu Beginn dieses Kapitels wird ein Überblick über die Präparation der polykristallinen Proben gegeben. Im Anschluss daran erfolgt eine kurze Beschreibung der unterschiedlichen Analytikverfahren. Darüber hinaus werden die Messmethoden zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$, der spezifischen Wärme $C(T)$, des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ sowie der Thermokraft $S(T)$ und ihre Besonderheiten im Hinblick auf die 1-9-4 Verbindungen erläutert. Abschließend erfolgt eine knappe Einführung in die Funktionsweise des Flugzeitspektrometers TOF-TOF, der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz am FRMII in Garching, zur Erzeugung von quasi- bzw. inelastischen Neutronenstreuexperimenten.

3.1. Probenpräparation

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an polykristallinen Proben durchgeführt. Eine Ausnahme liefern Röntgenbeugungsstudien an ausgewählten Einkristallen. Für die Herstellung der intermetallischen Verbindungen der Klasse RT_9X_4 (R : Ce, La; T : Fe, Co, Ni; X : Si, Ga, Ge) wurden stöchiometrisch abgewogene, elementare Ausgangsprodukte verwendet. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über die verwendeten Elemente, ihre Bezugsquellen und Reinheit, sowie eventuell bei der Präparation benutzte Ätzlösungen aufgeführt. Die abgewogenen Elemente werden unter einer hochreinen Argonatmosphäre (Druck: 800 mbar) in einem

3. Experimentelle Methoden

| Element | Herkunft | Reinheit | Ätzmittel |
|---------|-------------------|----------|---|
| Ce | Aldrich | 4N | - |
| Co | J.M. Alfa Product | 4N8 | H ₂ O/HNO ₃ (1:1) |
| Fe | Aldrich | 4N | HCl/H ₂ O (1:1) |
| Ga | ABCR | 7N | - |
| Ge | Aldrich | 5N | - |
| La | Ames [73] | 3N8 | - |
| Ni | Chem Pur | 4N5 | HCl/H ₂ O (1:1) |
| Si | Alfa Aesar | 6N | - |

Tabelle 3.1.: Übersicht der verwendeten Elemente, ihrer Herkunft und Reinheit sowie eventuell bei der Präparation benötigter Ätzlösungen.

Lichtbogenofen der Firma Bühler zusammengeschmolzen. Die Argonatmosphäre im Rezipienten des Ofens wurde durch mehrfaches Evakuieren und Spülen gereinigt und eventuell vorhandener Restsauerstoff durch Aufschmelzen einer Zirkonkugel gegettert. Um eine größtmögliche Homogenisierung der Proben zu erreichen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Herstellungsverfahren entwickelt, das auf drei Arbeitsschritten beruht. Diese sind im Folgenden beschrieben.

Zunächst wird in einem ersten Schritt im Lichtbogenofen eine Vorlegierung aus den Übergangsmetallen (Eisen, Cobalt und/oder Nickel) und den Hauptgruppenelementen (Gallium, Silizium und/oder Germanium) erzeugt, gewendet und sechs bis acht Mal aufgeschmolzen. Dieser Schritt soll die Bildung einer pseudo-binären Fremdphase vom Typ $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ (siehe **Anhang B**) verhindern bzw. ihren Anteil verringern. Die so entstandene Vorlegierung wurde in einem zweiten Arbeitsschritt mit den Lanthanoiden Cer oder Lanthan mindestens sechs Mal aufgeschmolzen und gewendet um zuverlässig eine homogene Verteilung der Elemente in der Probe zu erreichen. Das Gewicht, der auf diese Weise hergestellten Verbindungen, lag zwischen 700 mg und 3000 mg.

Um einen bei dieser Hochtemperatursynthese entstandenen, eventuellen Fremdphasenanteil weiter zu minimieren und eine höhere kristallographische Ordnung zu erhalten, erfolgte an allen Proben im Anschluss an das arc-melt Verfahren eine gezielte Wärmebehandlung. Dazu wurden die Proben zur Vermeidung von Oxi-

| Verbindung | Massenverlust (%) | Verbindung | Massenverlust (%) |
|---|-------------------|---|-------------------|
| <u>CeNi₉Ge_{4-x}Si_x</u> | | <u>LaNi₉Ge_{4-x}Si_x</u> | |
| $x = 0$ | 0.37 | $x = 0$ | 0.34 |
| $x = 0.03$ | 0.24 | | |
| $x = 0.05$ | 0.08 | | |
| $x = 0.07$ | 0.11 | | |
| $x = 0.1$ | 0.18 | $x = 0.1$ | 0.09 |
| $x = 0.5$ | 0.15 | $x = 0.5$ | 0.15 |
| $x = 1$ | 0.18 | $x = 1$ | 0.37 |
| $x = 2$ | 0.18 | $x = 2$ | 0.37 |
| $x = 3$ | 0.23 | $x = 3$ | 0.29 |
| $x = 4$ | 0.18 | $x = 4$ | 0.19 |

| Verbindung | Massenverlust (%) | Verbindung | Massenverlust (%) |
|---|-------------------|---|-------------------|
| <u>CeNi₉Ge_{4-x}Ga_x</u> | | <u>LaNi₉Ge_{4-x}Ga_x</u> | |
| $x = 0.05$ | 0.05 | | |
| $x = 0.1$ | 0.02 | | |
| $x = 0.15$ | 0.06 | | |
| $x = 0.5$ | 0.09 | | |
| $x = 1$ | 0.16 | $x = 1$ | 0.71 |
| $x = 2$ | 0.07 | $x = 2$ | 0.32 |
| $x = 3$ | 0.24 | $x = 3$ | 0.64 |
| $x = 4$ | 0.06 | $x = 4$ | 0.26 |

| Verbindung | Massenverlust (%) | Verbindung | Massenverlust (%) |
|---|-------------------|---|-------------------|
| <u>CeNi_{9-x}Fe_xGe₄</u> | | <u>LaNi_{9-x}Fe_xGe₄</u> | |
| $x = 0.2$ | 0.42 | $x = 0.2$ | 0.23 |
| $x = 0.4$ | 0.35 | $x = 0.4$ | 0.17 |
| $x = 0.6$ | 0.30 | $x = 0.6$ | 0.26 |
| $x = 0.8$ | 0.38 | $x = 0.8$ | 0.09 |
| $x = 1$ | 0.85 | $x = 1$ | 0.20 |

| Verbindung | Massenverlust (%) | Verbindung | Massenverlust (%) |
|---------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|-------------------|
| <u>CeCo₉Ge₄</u> | 0.23 | <u>LaCo₉Ge₄</u> | 0.24 |

Tabelle 3.2.: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten intermetallischen Verbindungen sowie den, während der Synthese, erzielten Massenverlusten in Prozent. Die Werte der beiden ternären 1-9-4 Verbindungen CeNi₉Ge₄ und LaNi₉Ge₄ sind der Diplomarbeit von Herrn Dipl. Phys. Ludwig Peyker entnommen worden [74].

tion in Tantalfolie verpackt und anschließend in eine mit Argon gespülte Quarzglasampulle eingeschmolzen. Abschließend wurden die Proben bei einer Temperatur von etwa $2/3$ der Schmelztemperatur für 14 Tage wärmebehandelt. Der exakte Temperzyklus für die unterschiedlichen Systeme konnte aus einer detaillierten Studie der entsprechenden Phasendiagramme sowie am Lehrstuhl für Festkörperchemie von Herrn Dr. Jan Hanss durchgeführten **DTA (Differenz-Thermoanalyse)** Messungen gewonnen werden.

Hieraus ergibt sich für die Systeme $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) eine optimale Temperatur von 970°C . Für die polykristallinen Proben des Systems $\text{Ce/LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) wurde eine Temperatur von 830°C ermittelt. Die pseudo-ternären Verbindungen der eisenhaltigen Lösungen $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) wurden bei 1000°C und Verbindungen, die Cobalt auf den Übergangsmetallplätzen besitzen, bei 950°C einer Wärmebehandlung unterzogen. Der erzielte Massenverlust durch Abdampfen bei der Synthese sowie der anschließenden Wärmebehandlung lag für alle Proben unterhalb von einem Prozent und ist für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen in Tabelle 3.2 aufgelistet. Lediglich die beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 wurden nicht selbst hergestellt und somit die entsprechenden Messdaten mit freundlicher Genehmigung aus der Diplomarbeit von Herrn Dipl. Phys. Ludwig Peyker übernommen [74].

3.2. Messmethoden

3.2.1. Röntgenographische Untersuchungen

Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Phasenidentifizierung sowie zur Bestimmung der jeweiligen Gitterkonstanten wurden alle Proben standardmäßig mit einem Röntgenpulverdiffraktometer vom Typ Siemens D5000 nach dem Debye-Scherrer-Verfahren in Bragg-Brentano ($\Theta - 2\Theta$) Geometrie mit monochromatischer CuK_α -Strahlung ($U = 40 \text{ kV}$; $I = 30 \text{ mA}$; $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) charakterisiert. Bei der Bestrahlung der Probe werden die Diffrakto-

gramme mit Hilfe eines Szintillationszählers in einem 2Θ -Winkelbereich von 4° bis 160° (Schrittweite: 0.02° ; Zeit/Schritt: 8 sec) aufgenommen.

Exakte Bestimmungen der Reflexlagen und -intensitäten, eine Indizierung der Reflexe sowie eine Verfeinerung der Elementarzellparameter der jeweiligen Struktur sind mit der ursprünglich für die Neutronenbeugung entwickelten Rietveld-Methode [75] möglich. Die Verfeinerung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Programmpaket „FULLPROF“ [76, 77].

Um für die Rietveld-Verfeinerung eine einheitliche Korngröße gewährleisten zu können wurde das polykristalline Material gepulvert und mit zwei feinmaschigen Drahtgittern gesiebt (Maschenweite: $45\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$). Anschließend wurde das Probenmaterial mittels Schmierfett auf einen drehbaren Flachbettprobenträger (Tiefe: $0.15\ \text{mm}$) aufgetragen.

Eine derartige Verfeinerung, die auf der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basiert, wird durch sukzessive Freigabe einzelner Parameter (gerätespezifische-, Kristallstruktur- und Profilparameter) solange durchgeführt, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen einem gemessenen und einem mittels Strukturdaten und Peakprofilaten berechneten Diffraktogramm erreicht wird. Die erzielte Übereinstimmung zwischen den beiden Diffraktogrammen wird durch sogenannte Zuverlässigkeitsfaktoren oder Residuumwerte (R -Werte) als mittlere Abweichung in Prozent angegeben. Für eine Definition der unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten R -Werte wird auf die Referenz [78] verwiesen.

Röntgenbeugung am Einkristall

Zur röntgenographischen Strukturbestimmung wurden ausgewählte Kristalle der stöchiometrischen 1-9-4 Verbindungen mit perfluoriertem Polyether auf MiTeGen Mikromounts präpariert. Die Datensammlungen für die Einkristallstrukturbestimmungen wurden mit einem Dreikreis-Diffraktometer der Firma Bruker durchgeführt, welches mit einer $I\mu\text{S}$ (Incoatec Microfocus Source) - Röntgenquelle der Firma INCOATEC ($U = 50\ \text{kV}$; $I = 60\ \mu\text{A}$; AgK_α ; $\lambda = 0.56087\ \text{\AA}$) ausgestattet ist. Die Fokussierung und Monochromatisierung des Röntgenstrahls erfolgte über eine Quarz-Montel-Optik. Als Detektor kam ein APEX 2 CCD-Detektor der Firma Bruker

zum Einsatz.

Mit Hilfe der geräteeigenen Software [79] konnten aus dem aufgenommenen Beugungsbild die Reflexe indiziert und deren Intensität integriert werden. Infolgedessen wurden die vermessenen Reflexintensitäten hinsichtlich Absorptions-, Polarisations- sowie Lorentzeinflüssen mit Hilfe des Programms SADABS korrigiert [80]. Strukturlösungen erfolgten unter Verwendung des Programms SIR92 [81] mittels direkter Methoden. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde mit dem Programm SHELXL-97 [82] mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Abschließend wurden mit der Software DIAMOND [83] graphische Darstellungen der Kristallstrukturen erstellt.

3.2.2. Elementanalyse: EDX & ICP-OES

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop XL30 ESEM FEG der Firma FEI mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)-Einheit (mit flüssigem Stickstoff gekühlt, Li-dotierter Siliziumeinkristall). Zur Gewährleistung eines elektrischen Kontakts wurden die Schliffstücke auf einem Aluminiumträger ($\varnothing = 10$ mm) mit selbstklebender Kohlenstofffolie fixiert. Für die EDX-Messungen wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV gewählt. Die quantitative Auswertung der somit ermittelten EDX-Spektren basiert auf numerischen Simulationen von Röntgenspektren. Die Analysewerte der durchgeführten EDX-Bestimmungen wurden aus mindestens drei unabhängigen Flächenmessungen ermittelt.

Eine weitere Methode zur quantitativen, chemischen Analyse ist die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppletem Plasma ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Dazu werden drei bis sechs Milligramm der Probe mit Hilfe von Königswasser ($\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) in Lösung gebracht und mit einem Mikrowellen-Extraktionssystem ETHOS Plus der Firma MLS bei 230°C innerhalb von 40 Minuten aufgeschlossen. Die gelösten Proben wurden als Aerosol zusammen mit dem Trägergas Argon in die Plasmafackel eingetragen und mit einem Vista MPX Spektrometer der Firma Varian analysiert. Die gewon-

nenen Spektren wurden mit denjenigen aus Standardlösungen verglichen und so quantitativ ausgewertet.

3.2.3. Suszeptibilitätsmessungen

Die Messungen der statischen magnetischen Suszeptibilität $\chi_{\text{DC}}(T)$ wurden im Bereich von 1.8 K bis 400 K mit einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (Superconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) MPMS7 (**M**agnetic **P**roperty **M**easurement **S**ystem) der Firma Quantum Design durchgeführt. Mit diesem Equipment wird die statische Magnetisierung M der Probe bei konstant angelegtem Magnetfeld H gemessen. In einem Bereich linearer Abhängigkeit der Magnetisierung vom Magnetfeld ergibt sich die Suszeptibilität aus dem Quotienten der beiden Größen. Auf eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise des SQUID-Magnetometers sowie dessen Aufbau wird in dieser Arbeit verzichtet. Hierzu geben zahlreiche am Lehrstuhl CPM angefertigte Abschlussarbeiten einen detaillierten Einblick (siehe beispielsweise Referenz [84]). Die Proben, die möglichst in zylindrischer Form ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) vorliegen sollten, wurden in zwei konzentrisch ineinander gesetzten Strohhalmen fixiert und bei Magnetisierungsfeldstärken zwischen -7 T und $+7 \text{ T}$ vermessen.

Da für den Tieftemperaturbereich kein Messaufbau zur Gewinnung von $\chi_{\text{DC}}(T)$ zur Verfügung stand, wurde im Temperaturbereich von 40 mK bis 2.5 K die Wechselfeldsuszeptibilität $\chi_{\text{AC}}(T)$ in einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostaten der Firma Oxford-Instruments nach der Methode von Hartshorn und Astbury, in einem DC-Nullfeld bestimmt [85].

Um die Suszeptibilität über den gesamten Temperaturbereich (40 mK - 400 K) zu bestimmen mussten die AC-Daten zwischen 1.9 K und 2.5 K an die DC-Daten angepasst werden. Der Grund hierfür liegt in dem für die AC-Messung verwendeten Spulenpaar, das nicht geeicht ist und somit lediglich Relativ- und keine Absolutwerte darstellt. Eine derartige Angleichung ist jedoch erlaubt, da die Hochtemperaturmessungen im SQUID-Magnetometer für sämtliche Proben bei einer Magnetisierungsfeldstärke von 1 T durchgeführt wurden und somit stets im Bereich einer

linearen Magnetisierungsabhängigkeit liegen.

3.2.4. Messungen der spezifischen Wärme

Für die Messungen der spezifischen Wärme $C(T)$ im Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K stand ein kommerzielles PPMS (Physical Property Measurement System) der Firma Quantum Design mit Wärmekapazitätsoption zur Verfügung. Das polykristalline Material (ca. 20 mg) wurde mit Hilfe einer dünnen Schicht Tieftemperaturkontaktfett (Apiezon N) thermisch an eine spezielle Probenhalterplattform angekoppelt. Die Messung erfolgte unter Verwendung der in der PPMS-Software implementierten, kombinierten Puls-Relaxationsmethode [86].

Für den Temperaturbereich von 40 mK bis 2.5 K wurden die Messungen in einem Entmischungskryostaten der Firma Oxford Instruments mit der Relaxationsmethode durchgeführt [87]. Diese Methode wurde in den letzten 35 Jahren immer weiter verfeinert [88, 89] bis sich letztendlich das im PPMS verwendete Puls-Relaxationsverfahren etablierte [86]. Eine detaillierte Beschreibung zur Relaxations-Methode kann in der Arbeit von Stewart [89] und den darin weiterführenden Referenzen nachgelesen werden.

3.2.5. Widerstandsmessungen

Zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ wurden aus dem polykristallinen Probenmaterial mit einer Fadensäge (Wire Saw Type WS-22 der Firma K. P. Unipress) dünne Stifte (ca. $0.5 \times 0.5 \times 5$ mm) gesägt und mit vier Platindrähten ($\varnothing = 50 \mu\text{m}$) durch Punktschweißen kontaktiert. Im Hochtemperaturbereich von 1.8 K bis 400 K wurde der elektrische Widerstand der Proben mit einer weiteren Option des PPMS nach einer konventionellen Vierpunktmethode mit speziellen Widerstandsplugs bestimmt.

Zur Bestimmung von $\rho(T)$ im Temperaturbereich zwischen 0.05 K und 2.5 K wurde im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Entmischungskryostaten eine AC-Vierpunktmessung durchgeführt. Hierfür wurden die in Vierpunktconfiguration kontaktierten Proben auf ein 0.1 mm starkes Saphirplättchen fixiert und mit einer AC-Widerstandsmessbrücke (LR700

der Firma Linear Research) bei einer Frequenz von $f = 12.5$ Hz vermessen.

3.2.6. Thermokraftmessungen

Auch die Thermokraft $S(T)$ wurde über einen Temperaturbereich von 1.8 K bis 300 K mit einem PPMS bestimmt. Zur Bestimmung des Temperaturgradienten (ΔT) sowie der Thermospannung (ΔV) bedient sich die im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommene TTO-Einheit (Thermal Transport **O**ption) einem kontinuierlichen Messverfahren, dem eine kombinierte Puls-Relaxations-Methode zugrunde liegt. Dieses Verfahren ist ausführlich in der von mir betreuten Bachelorarbeit von Herrn B. Sc. Peter Gross beschrieben [90].

Eine exakte Bestimmung von $S(T)$ setzt idealerweise stabförmige Proben mit einer Länge von etwa 5 mm und einer Querschnittsfläche von 1 mm x 1 mm voraus. Die Kontaktierung in der erforderlichen Vierpunktkonfiguration erfolgt anhand von vier flachen, vergoldeten Kupferkontakten die mit EPO-TEK® H20E Epoxidharz der Firma Epoxy Technology [91] möglichst äquidistant angebracht werden (siehe Abbildung 3.1a) und b)). Anschließend werden die kontaktierten Proben zur Aushärtung des Harzes für 50 Minuten bei 150°C in einen Ofen gegeben.

Während die beiden äußeren Kontakte der Ankopplung an den Heizer bzw. das Kältebad dienen wird über die beiden inneren Kontakte (Dünnschicht Lakeshore Cernox 1050 Widerstandsthermometer [92]), wie in Abbildung 3.1c) schematisch dargestellt, der Temperaturgradient (ΔT) entlang der Probe bestimmt. Des Weiteren wird über die beiden inneren Kontakte die für die Ermittlung der Thermokraft relevante Spannung (ΔV) abgegriffen.

3.2.7. Messungen der quasielastischen Neutronenstreuung

An ausgewählten Proben der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ wurden quasielastische Neutronenstreuexperimente durchgeführt. Zeichnet sich das aufgenommene Spektrum aufgrund nichtperiodischer Bewegungen im Festkörper durch eine Verbreiterung der elastischen Linie aus, spricht man von quasielastischer Streuung. Für derartige Untersuchungen wurde das Multichopper-Flugzeit-

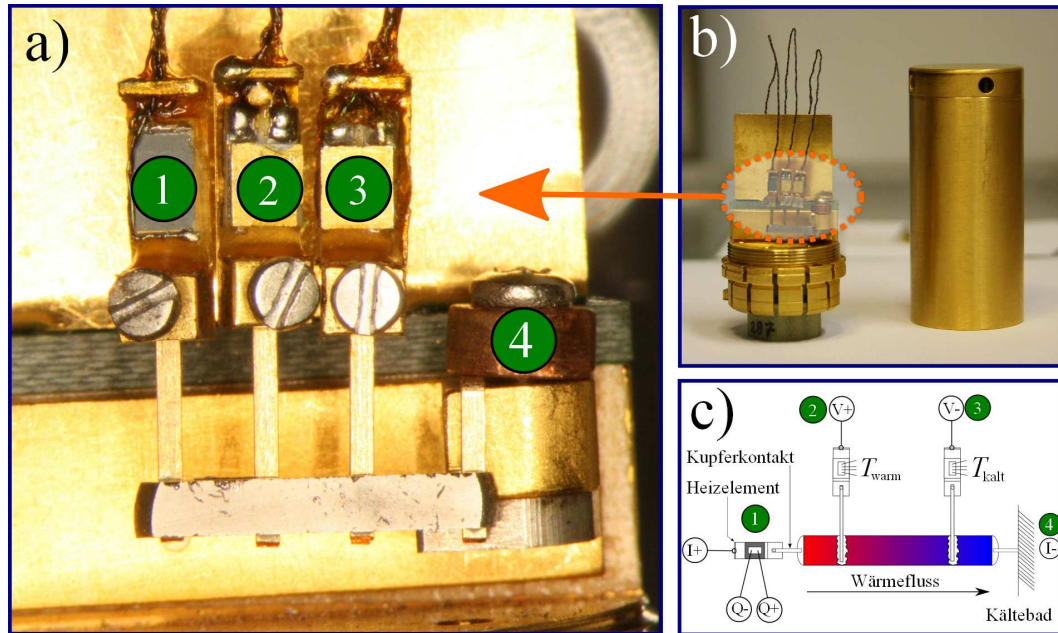


Abbildung 3.1.: a) Foto einer kontaktierten Probe auf dem TTO-Probenpuck: 1) Heizer, 2) Warmes Thermometer, 3) Kaltes Thermometer und 4) Kryofinger. b) Foto des gesamten TTO-Pucks (links) zusammen mit seinem Strahlungsschild (rechts). c) Schematische Skizze der Kontaktierung in Analogie zur Abbildung a).

spektrometer (TOFTOF)[93, 94, 95] der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRMII) in Garching verwendet. Bei der Flugzeitspektroskopie erfolgt die Energieanalyse der Neutronen über die Messung ihrer Flugzeit von der Probe zum Detektor.

Um aussagekräftige Messungen durchführen zu können wurden ca. 35 g einer pulverisierten Probe in einen doppelwandigen Aluminiumbehälter gefüllt. Zusätzlich zu den zu untersuchenden Cerverbindungen wurden die entsprechenden unmagnetischen Lanthanverbindungen sowie ein Vanadiumstandard gemessen um den phononischen Streuanteil bzw. die Detektoreffizienz bestimmen zu können. Die befüllten Probenbehälter wurden innerhalb eines Probenrohrkryostaten, der für Temperaturen von 3 K bis 300 K ausgelegt ist, befestigt. Zur Gewährleistung des nötigen Auflösungsvermögens im Bereich der elastischen Linie wurde die Energie des einfallenden Neutronenstrahls je nach Verbindung mit 2.5 meV ($\lambda = 6 \text{ \AA}$) für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.9}\text{Si}_{0.1}$ bzw. 10 meV ($\lambda = 3 \text{ \AA}$) für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ gewählt.

Bei den durchgeführten Messungen werden die Counts als Funktion von Streuwinkel und Flugzeit $N(2\theta, \text{tof})$ gespeichert. Um aus diesen Rohdaten eine Streufunktion $S(Q, \omega)$ zu erhalten müssen verschiedene Korrekturen und Umrechnungen durchgeführt werden [96, 97]. Die Auswertung und Reduktion der Daten erfolgte mit Hilfe des FORTRAN Datenanalyseprogramms FRIDA (**F**ast **R**eliable **I**nteractive **D**ata **A**nalysis) [98]. Eine ausführliche Beschreibung der in diesem Programm verwendeten Befehle sowie der durchzuführenden Datenreduktion ist dem online Handbuch zu entnehmen [99].

4. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

Die ternäre Verbindung CeNi_9Ge_4 wurde zum ersten Mal auf der „International Conference on Magnetism 2003“ (ICM 2003) in Rom als NFF-System vorgestellt [30]. Tatsächlich befindet sich dieser exotische Vertreter der 1-9-4 Verbindungen aber im Doniach-Bild [62] an der Grenze zwischen FF- und NFF-Physik. Dies spiegelt sich in einer Vielfalt aus untypischen FF- und NFF-Eigenschaften wider [33]. So zeichnet sich CeNi_9Ge_4 durch den bis dato höchsten, jemals innerhalb der paramagnetischen Cersysteme beobachteten Wert des Sommerfeld-Koeffizienten γ der spezifischen Wärme aus. Dieser erreicht bei einer Temperatur von 0.08 K einen Rekordwert von $\gamma = C/T \approx 5.5 \text{ J/mol K}^2$ [30, 33]. Bedingt ist dieser extrem hohe γ -Wert durch starke magnetische Fluktuationen, die sich in der Nähe zu einer magnetischen Instabilität befinden [100]. Diese resultieren in einem logarithmischen Anstieg der spezifischen Wärme $C(T)/T$ im Tieftemperaturbereich der erst unterhalb von 0.2 K charakteristisch für FF-Systeme abflacht. Für die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ lässt sich ein ähnliches Verhalten beobachten. Allerdings erfolgt hier die Abweichung vom logarithmischen Anstieg bereits bei etwa 2 K. Eine entsprechende Divergenz dieser thermodynamischen Grundgrößen resultiert in einem stark temperaturabhängigen Sommerfeld-Wilson-Verhältnis - $R \propto \chi/\gamma$ - [101] unterhalb einer Temperatur von 1 K [33]. Derartige Beobachtungen zusammen mit der $-\ln T$ Abhängigkeit in $C(T)/T$ und $\chi(T)$ sind charakteristisch für einen NFF-Zustand [30, 33].

Um ein tieferes Verständnis für die Gründe der ungewöhnlichen Abweichungen von konventionellem FF-Verhalten der Verbindung CeNi_9Ge_4 zu erlangen wurde von Killer *et al.* [33] die pseudo-ternäre Mischungsreihe $\text{Ce}_{1-y}\text{La}_y\text{Ni}_9\text{Ge}_4$ untersucht. Anhand der Verdünnung des magnetischen Cergitters durch unmagnetische

Lanthanionen konnte für die Verbindung CeNi_9Ge_4 eine Skalierung des magnetischen $4f$ -Anteils zur spezifischen Wärme als auch der Suszeptibilität hinsichtlich der Cerkonzentration nachgewiesen werden. Ein dahingehendes Verhalten der beiden thermodynamischen Messgrößen macht deutlich, dass der enorme Sommerfeld-Koeffizient und das damit verbundene unkonventionelle NFF-Verhalten in CeNi_9Ge_4 überwiegend durch Cer-basierte Einzelioneneffekte hervorgerufen wird [33]. Hierzu zählen neben dem Kondo-Effekt auch die, von der Ligandenumgebung der Ceratome verursachten, KF-Effekte.

Für eine detailliertere Betrachtung der unterschiedlichen konkurrierenden Energieskalen in der Verbindung CeNi_9Ge_4 sind exakte Informationen bzgl. des Grundzustands der Ceratome unerlässlich. Die quadratisch-antiprismatische Ligandenumgebung der Ce^{3+} -Ionen mit einem Gesamtbahndrehimpuls von $J = 5/2$ führt für das System CeNi_9Ge_4 zu einer tetragonalen KF-Aufspaltung in drei Kramer-Dubletts [102]. In diesem speziellen Fall offenbaren die beiden tiefliegenden Dubletts ($\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$) allerdings eine ungewöhnlich geringe energetische Aufspaltung von $\Delta_{1-2} \simeq 6 \text{ K}$ und damit eine deutliche energetische Abgrenzung vom höherliegenden Γ_6 Dublett ($\Delta_{1-3} \simeq 128 \text{ K}$) [32]. Aufgrund der Tatsache, dass die Kondo-Energie mit etwa 3 K von gleicher Größenordnung wie Δ_{1-2} ist, trägt das erste angeregte Dublett $\Gamma_7^{(1)}$ maßgeblich zur Ausbildung des Grundzustands bei [32]. Infolgedessen weichen die Daten der spezifischen Wärme sowie der Suszeptibilität von denen einfacher $SU(4)$ - bzw. $SU(2)$ Anderson-Modelle ab, wie Numerische-Renormalisierungs-Gruppen (NRG) Rechnungen [103] bestätigen [104, 105]. Hierbei zeigt sich, dass der Grundzustand in CeNi_9Ge_4 eine Mischung aus Dublett und Quartett zu sein scheint. Bekräftigt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass die Aufspaltung der beiden durch den Kondo-Effekt verbreiterten Dubletts $\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$ weder in der spezifischen Wärme noch durch Neutronenstreuexperimente aufgelöst werden kann. Somit wird der Grundzustand des Kristallfelds in Folge als „Quasi“-Quartett bezeichnet. Dies führt für die Verbindung CeNi_9Ge_4 zu einer erhöhten effektiven Grundzustandsentartung $\mathfrak{N} \leq 4$ [28] die ausschlaggebend für die Unterdrückung der magnetischen Ordnung ist [100].

Im Gegensatz zu CeNi_9Ge_4 besitzt die bereits ein Jahr zuvor auf der „Low Temperature Physics 23“ (LT23) in Hiroshima vorgestellte isostrukturelle sowie isoelektronische Verbindung CeNi_9Si_4 eine um 5.8% kleinere Einheitszelle [34]. Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft $S(T)$ dieser Verbindung lässt sich hervorragend mit theoretischen Ergebnissen beschreiben, die auf einem entarteten Anderson-Gitter [44] basieren und somit direkte Wechselwirkungen benachbarter Ceratome vernachlässigen [35]. Sowohl thermodynamische als auch magnetische Untersuchungen charakterisieren diesen ternären Vertreter der 1-9-4 Verbindungen als lehrbuchartiges Kondo-Gitter ($\gamma = 155 \text{ mJ/molK}^2$) mit vollständig entartetem Grundzustand ($\mathfrak{N}=6$) und einer deutlich erhöhten Kondo-Energie von etwa 80 K [35]. Dies wird durch theoretische Anpassungen des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ sowie der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ mit Hilfe der Ergebnisse des Coqblin-Schrieffer Modells [106] für einen Gesamtdrehimpuls $J = 5/2$ nach Rajan bestätigt [72]. Diese vollständige, sechsfache Entartung der Ce^{3+} -Ionen in CeNi_9Si_4 ist eng mit einem Zusammenbruch des Kadowaki-Woods-Verhältnisses A/γ^2 (hier beschreibt A den Koeffizienten des T^2 -Terms im elektrischen Widerstand $\rho(T)$) [107, 108, 109, 110] verknüpft, der sogar in der durch Lanthan verdünnten Serie $\text{Ce}_{1-y}\text{La}_y\text{Ni}_9\text{Si}_4$ beobachtet werden kann [111].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$), in der Germanium sukzessive durch Silizium ersetzt wurde, synthetisiert und hinsichtlich ihrer strukturellen sowie physikalischen Eigenschaften untersucht. Aufgrund dieser Substitution erfolgt eine Reduzierung des Einheitszellenvolumens mit steigendem Siliziumgehalt. Die damit einhergehende Änderung der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ sollte zu einer drastischen Änderung im Gleichgewicht der konkurrierenden Wechselwirkungen führen. Erwartungsgemäß sollte die Substitution von Germanium durch Silizium die Ausbildung eines FF-Grundzustands begünstigen. Demzufolge liefert diese Substitution ein wertvolles Hilfsmittel um weitere Erkenntnisse zur Spin-Fluktuations-Dynamik des ungewöhnlichen Grundzustands in CeNi_9Ge_4 zu erlangen. Zusätzlich ermöglicht diese Substitutionsreihe den Übergang von einer lokalen exotischen Kondo-Physik, wie sie für CeNi_9Ge_4 ($\mathfrak{N} \leq 4$)

anzutreffen ist, zu einer konventionellen Kondo-Physik mit einem Gesamtdrehimpuls $J = 5/2$, wie sie in der Verbindung CeNi_9Si_4 ($\mathfrak{N} = 6$) vorliegt, zu untersuchen. Hierbei stellt sich die Frage, ob der Anstieg in der effektiven Grundzustandsentartung monoton verläuft, oder ob für geringe Siliziumkonzentrationen ähnlich wie für die in **Kapitel 6** beschriebenen Substitutionen von Nickel durch Kupfer bzw. Cobalt [28, 97, 29] eine einsetzende Reduzierung von \mathfrak{N} einen langreichweitig magnetisch ordnenden Zwischenzustand ($\mathfrak{N} = 2$) begünstigt.

4.1. Kristallographische Ergebnisse

Die ternären Ausgangsverbindungen für die im Rahmen dieses Kapitels durchgeführten Untersuchungen $\text{Ce/LaNi}_9\text{Ge}_4$ [112, 30] und $\text{Ce/LaNi}_9\text{Si}_4$ [34] kristallisieren tetragonal innenzentriert analog zum LaFe_9Si_4 -Strukturtyp [113] in der Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140). Innerhalb der intermetallischen $4f$ -Systeme wurde diese Raumgruppe zum ersten Mal von Bodak für die ternäre Verbindung $\text{CeNi}_{8.5}\text{Si}_{4.5}$ bestimmt [114]. Stellvertretend für die in dieser Arbeit untersuchten 1-9-4 Verbindungen wird im Folgenden die, aus einer Einkristalldiffraktionsstudie gewonnene Struktur der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 diskutiert. Hier führt eine volle Besetzung der unterschiedlichen Wyckhoff-Positionen zu einer Ordnung der Nickel- und Germaniumatome innerhalb der Einheitszelle. Kristallographische Daten sowie Details zur Datensammlung und der abschließenden Strukturverfeinerung der Verbindung CeNi_9Ge_4 sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die entsprechenden Atomkoordinaten und interatomaren Abstände sind in den Tabellen 4.2 a) bzw. b) aufgelistet.

Die Anordnung der verschiedenen Atome innerhalb der tetragonalen Einheitszelle, die sich aus vier Formeleinheiten zusammensetzt, ist in Abbildung 4.1 für die Verbindung CeNi_9Ge_4 entlang der kristallographischen a -Achse graphisch dargestellt. In dieser Kristallstruktur, deren Gitterparameter sich in a - b -Ebene zu 7.96050 \AA und in c -Richtung zu 11.76666 \AA belaufen, besetzt das Lanthanoid Cer die kristallographische $4a$ - (422 Punktgruppensymmetrie) und Germanium die $16l$ -Wyckhoff-

| Kristallographische Daten | | |
|---|------------------------------------|---------|
| Stöchiometrie | CeNi ₉ Ge ₄ | |
| Molgewicht (g/mol) | 958.77 | |
| Kristallsystem | Tetragonal | |
| Raumgruppe | I4/mcm (Nr. 140) | |
| a, b, c (Å) | 7.96050(5), 7.96050(5), 11.7666(2) | |
| Zellvolumen (Å ³) | 745.644(16) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte (g/cm ⁻³) | 8.540 | |
| μ (Ag Kα) | 22.948 | |
| F(000) | 1752 | |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.070 × 0.040 × 0.032 | |
| Datensammlung | | |
| Temperatur (K) | 298 | |
| Strahlung (Å) | Ag Kα | 0.56087 |
| Scanmodus, θ-Bereich | ω, 2.73 – 30.64 | |
| h, k, l-Bereich | - 14, + 10; - 11, + 14; - 17, + 20 | |
| Gesamtzahl an Reflexen | 5379 | |
| Unabhängige Reflexe | 653 | |
| R _{int} (F _o ²) | 0.0391 | |
| Transmission (max/min) | 0.61089/0.36217 | |
| Beobachtete Reflexe [I > 2.0σ(I)] | 583 | |
| Verfeinerung | | |
| N _{ref} | 653 | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 25 | |
| R(F _o) = $\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, alle Daten | 0.0185 | |
| wR(F _o ²) = $\sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$, | 0.0312 | |
| Goodness of Fit, S | 1.046 | |
| Δρ _{max} (eÅ ⁻³) | - 1.033, + 1.248 | |

Tabelle 4.1.: Kristallographische Daten, Details der Datensammlung sowie die Ergebnisse der Verfeinerung aus einer Einkristalldiffraktionsstudie an CeNi₉Ge₄.

4. $CeNi_9Ge_{4-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

Position. Die Nickelatome verteilen sich über drei kristallographisch verschiedene Plätze, den $16k$ -, den $16l$ - und den $4d$ -Platz.

| Atom | Position | x | y | z | $U_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|------|----------|------------|------------|------------|-------------------------|
| Ce | $4a$ | 0 | 0 | $1/4$ | 0.0080(1) |
| Ni1 | $16k$ | 0.06756(3) | 0.20353(4) | 0 | 0.0080(1) |
| Ni2 | $16l$ | 0.62452(3) | 0.12452(3) | 0.18117(3) | 0.0079(1) |
| Ni3 | $4d$ | 0 | $1/2$ | 0 | 0.0076(1) |
| Ge | $16l$ | 0.17344(2) | 0.67344(2) | 0.12235(2) | 0.0075(1) |

| | | | | | |
|-------|-------|-----------|-------|-----------|-----------|
| Ce – | 8 Ni2 | 3.2516(2) | Ni2 – | Ge | 2.3765(4) |
| | 8 Ge | 3.3045(1) | | Ge | 2.3775(4) |
| | 8 Ni1 | 3.4011(1) | | 2 Ge | 2.5013(3) |
| | | | | Ni3 | 2.5514(3) |
| | | | 2 Ni2 | 2.5600(5) | |
| Ni1 – | 2 Ni1 | 2.4142(4) | 2 Ni1 | 2.5737(3) | |
| | Ni3 | 2.4205(3) | Ni2 | 2.8036(6) | |
| | 2 Ge | 2.5260(3) | 2 Ce | 3.2516(2) | |
| | 2 Ni2 | 2.5737(3) | Ni2 | 3.2567(4) | |
| | Ni1 | 2.5770(6) | | | |
| | 2 Ge | 2.5908(3) | Ge – | Ni2 | 2.3765(4) |
| | 2 Ce | 3.4011(1) | | Ni2 | 2.3775(4) |
| | Ni1 | 3.4143(4) | | Ni3 | 2.4259(2) |
| | | 2 Ni2 | | 2.5013(3) | |
| | | | 2 Ni1 | 2.5260(3) | |
| Ni3 – | 4 Ni1 | 2.4205(3) | 2 Ni1 | 2.5908(3) | |
| | 4 Ge | 2.4259(2) | Ge | 2.8793(5) | |
| | 4 Ni2 | 2.5514(3) | 2 Ce | 3.3045(1) | |
| | | | Ge | 3.4635(3) | |

Tabelle 4.2.: a) Atomkoordinaten sowie äquivalente, isotrope thermische Parameter U_{eq} für die Verbindung $CeNi_9Ge_4$ [$U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$]. b) Anzahl der nächsten Nachbarn sowie interatomare Abstände der ternären Verbindung $CeNi_9Ge_4$ in \AA .

Das beobachtete Achsenverhältnis, $c/a = 1.478$ mit einem Wert nahe $\sqrt{2}$ lässt darauf schließen, dass sich dieser Strukturtyp von einer kubischen Struktur herleiten lässt. Tatsächlich stellt er eine leicht tetragonal verzerrte Besetzungsvariante des kubischen $NaZn_{13}$ -Strukturtyps (Raumgruppe: $Fm\bar{3}c$ (Nr. 226)) dar [115],

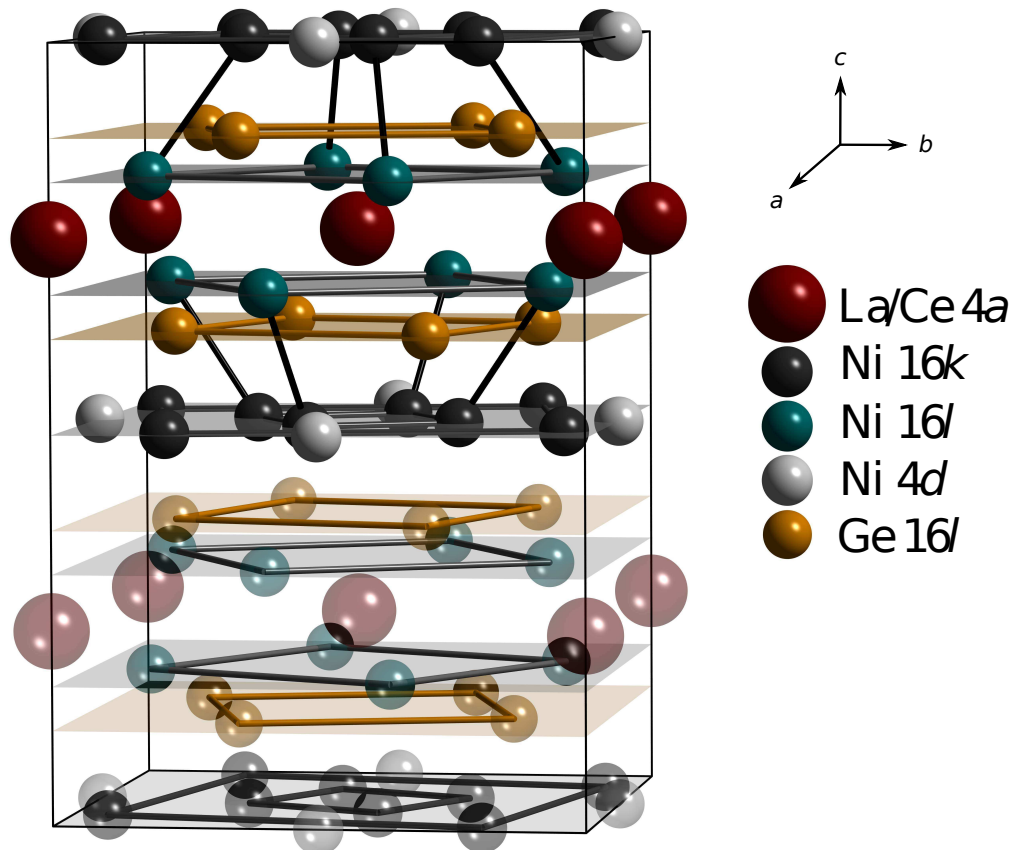


Abbildung 4.1.: Kugelmodell der tetragonal innenzentrierten Kristallstruktur (Raumgruppe: $I4/mcm$) der ternären Verbindung $CeNi_9Ge_4$ entlang der kristallographischen a -Achse.

die über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung direkt miteinander verbunden sind [116, 117]. Für diesen kubischen Strukturtyp wurden bislang mehr als 90 sowohl binäre als auch ternäre intermetallische Verbindungen gefunden [118]. Einer der bekanntesten Vertreter dieser Gruppe ist der SF-Supraleiter UBe_{13} [119, 120].

Hervorgerufene Größenunterschiede beim Einbau von Nickel und Germanium in den geordneten $NaZn_{13}$ -Strukturtyp führen zu einer deutlichen Beeinflussung der Symmetrie. Während die räumliche Struktur bestehen bleibt, bewirken geringe Verkantungen beziehungsweise Verzerrungen bereits signifikante Symmetriereduzierungen und es bilden sich Überstrukturen aus [116]. Verbindungen die in der hier beobachteten Raumgruppe $I4/mcm$ auskristallisieren, bilden dabei die ein-

fachste Variante einer Überstruktur des NaZn_{13} -Strukturtyps. Neben einer breiten Palette an Lanthanoidverbindungen der 1-9-4 Familie (exemplarisch hierfür [121, 122, 123, 124, 125, 126]) kristallisieren auch einige ternäre Erdalkalimetallverbindungen EACu_9X_4 ($\text{EA} = \text{Ca, Sr, Ba}$; $\text{X} = \text{Si, Ge, Sn}$) in dieser tetragonalen Überstruktur aus [127, 128].

Für den Fall der tetragonalen Besetzungsvariante kommt es durch einen translationsgleichen Übergang des Index 3 (t3) zu einer Reduzierung der Symmetrie von $Fm\bar{3}c$ zu $I4/mcm$ [116], dass heißt, von kubisch flächenzentriert zu tetragonal raumzentriert. Somit spaltet die 96-zählige Zinkpunktlage im NaZn_{13} -Strukturtyp in drei 16-zählige Punktlagen (es entstehen zwei unterscheidbare Atomlagen mit den Lagesymmetrien $16l$ und $16k$) für die tetragonale CeNi_9Ge_4 -Struktur auf. Die entsprechenden Wyckhoff-Positionen werden von Nickel und Germanium im Verhältnis 2:1 geordnet eingenommen.

In dieser Anordnung befinden sich die Ceratome im Zentrum eines Polyeders, welcher von insgesamt 24 Nickel- bzw. Germaniumatomen gebildet wird (jeweils acht $\text{Ni}16k$, acht $\text{Ni}16l$ und acht $\text{Ge}16l$). Zusammensetzen lässt sich dieser Polyeder aus 32 Dreiecks- und sechs Vierecksflächen, wobei die Nickelatome auf der $4d$ -Lage nicht am Aufbau der einzelnen Polyeder beteiligt sind. Sie liegen in Kanälen zwischen diesen [129]. Dagegen lassen sich die Koordinationspolyeder, die die drei kristallographisch verschiedenen Nickelatome sowie das Germanium umschließen als verzerrte Ikosaeder beschreiben [130]. Die hohen Koordinationszahlen der Atome sowie die kurzen Ni-Ni und Ni-Ge-Abstände (siehe Tabelle 4.2 b)) spiegeln den dreidimensionalen Charakter dieser tetragonalen Struktur wieder.

Für Kondo-Systeme außergewöhnlich sind auch der geringe Lanthanoidenanteil in der Einheitszelle von etwa 7 % sowie der große Ce-Ce-Abstand von 5.64 Å (für einen Überblick siehe Referenz [31]), der das Hill-Limit von 3.4 Å deutlich überschreitet [131]. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass direkte Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ceratomen sehr schwach sind und somit für eine Erklärung möglicher langreichweitiger magnetischer Ordnung ausgeschlossen werden können.

Im Folgenden wird ausgehend von dieser Struktur der kristallographische Wandel untersucht, der durch die sukzessive Dotierung von Germanium durch das isoelektronische Silizium hervorgerufen wird. Hierfür wurden kristallographische Untersuchungen an polykristallinen Verbindungen durchgeführt. In Abbildung 4.2 a) weisen alle Röntgendiffraktogramme der Dotierungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ die zu erwartende, tetragonal verzerrte Kristallstruktur auf. Selbiges gilt für die isoelektronischen Lanthanverbindungen (siehe Abbildung 4.2 b). In den Pulverdiffraktogrammen der Proben mit hohem Germaniumanteil ($x = 0, 0.1, 0.5$) tritt zusätzlich zu den erforderlichen Bragg-Reflexen ein nicht vorhersagbarer Reflex mit signifikanter Intensität bei einem 2Θ - Winkel von 43.5° auf. Dieser lässt Rückschlüsse auf die Präsenz einer Fremdphase in diesen Verbindungen zu.

Durch gezieltes Studium der Datenbanken sowie der relevanten Phasendiagramme konnte dieser Reflex der binären Verbindung Ni_3Ge zugeordnet werden. Spätere Untersuchungen mittels EDX bestätigten diesen Verdacht. Um den Einfluss dieser Fremdphase auf die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Proben einschätzen zu können, wurde diese Verbindung synthetisiert und charakterisiert. Die Ergebnisse der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$, der spezifischen Wärme $C(T)$ sowie des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ dieser Verbindung sind in **Anhang B**) zusammengefasst. Hier zeigt sich sehr deutlich, dass ein nur geringer Anteil dieser Fremdphase das Tieftemperaturverhalten der intermetallischen $4f$ -Verbindungen nicht beeinflusst. Bei genauerer Betrachtung der gewonnenen Diffraktogramme zeigt sich, dass mit zunehmendem Siliziumgehalt die Bildung dieser Fremdphase unterdrückt wird.

Zur exakten Bestimmung der tetragonalen Gitterkonstanten sowie zur Überprüfung der Qualität der polykristallinen Verbindungen wurden die in den Abbildungen 4.2 a) und b) dargestellten, Beugungsdiffraktogramme mit dem Programmpaket „FULLPROF“ [76, 77] einer Rietveld-Verfeinerung unterzogen. Hierbei wurden insgesamt 26 Parameter, sowohl globale als auch lokale, verfeinert. Das Ergebnis einer derartigen Verfeinerung ist in Abbildung 4.3 am Beispiel einer wärmebehandelten $\text{CeNi}_9\text{GeSi}_3$ -Probe dargestellt. Die hohe Qualität der Proben spiegelt sich in

4. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

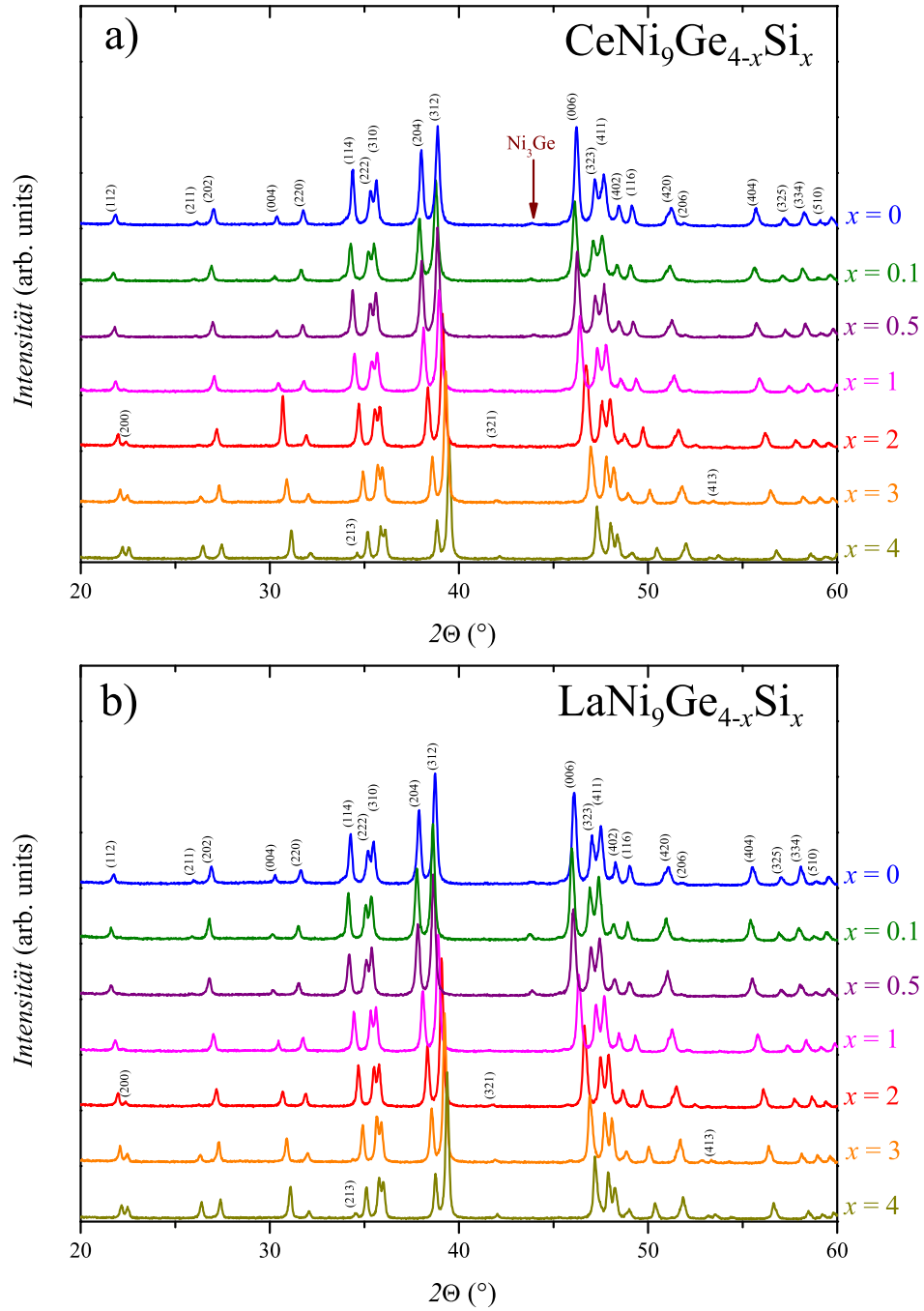


Abbildung 4.2.: Röntgenbeugungsdiffraktogramme der polykristallinen Proben der pseudo-ternären Substitutionsreihen a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und b) $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Beispielhaft für die Probensysteme sind die hkl -Indizes der Verbindungen CeNi_9Ge_4 sowie LaNi_9Ge_4 angegeben. Reflexe die aufgrund der unterschiedlichen Streufaktoren von Silizium und Germanium erst in Verbindungen mit höherem Siliziumgehalt auftreten sind am Ort ihres ersten Auftretens gekennzeichnet. Der rote Pfeil weist auf den (111)-Reflex der binären Fremdphase Ni_3Ge in Verbindungen mit geringem Siliziumanteil hin.

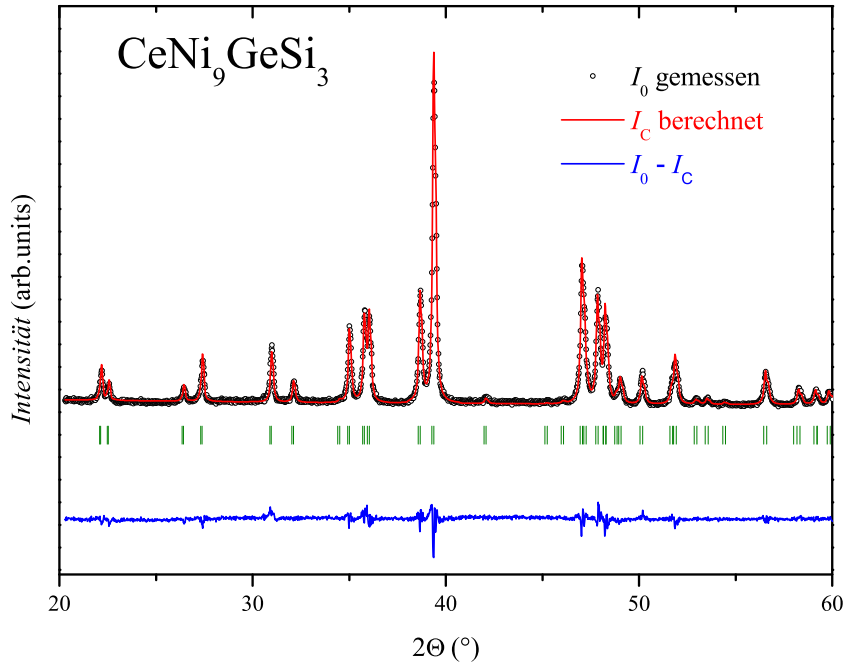


Abbildung 4.3.: Vergleich zwischen gemessenem (Punkte) und durch Rietveld-Verfeinerung ermittelt (rote Linie) Diffraktogramm am Beispiel einer getemperten, polykristallinen $\text{CeNi}_9\text{GeSi}_3$ Probe. Die blaue durchgezogene Linie im unteren Teil des Bildes beschreibt die Differenzkurve zwischen beobachteter und berechneter Intensität. Die vertikalen Balken kennzeichnen die berechneten Positionen der einzelnen Bragg-Reflexe.

den Ergebnissen der Verfeinerungen wider, deren Gütekriterien sowie verfeinerte Zellparameter in Tabelle 4.3 für die beiden Mischungsreihen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) aufgeführt sind.

Für die beiden ternären Germanide CeNi_9Ge_4 bzw. LaNi_9Ge_4 zeigt sich hier ein Anstieg ihrer Zellparameter im Vergleich zu ihren isostrukturellen Kongeneren CeNi_9Si_4 und LaNi_9Si_4 um 5.8% bzw. 5.9%. Diese Änderung stimmt gut mit den bereits in der Literatur beobachteten Werten überein [35, 30]. Aufgrund der gleichmäßigen Änderung des Einheitszellenvolumens für beide Serien scheint die Ursache allein in den unterschiedlichen Ionenradien von Germanium und Silizium verwurzelt zu liegen. Ein möglicher, zusätzlicher Beitrag der beispielsweise durch eine Änderung der Cervalenz hervorgerufen wird kann somit für die Nickelsysteme im Gegensatz zu ihren Artverwandten Cobaltverbindungen [133] nicht beob-

4. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| Verbindung | Zuverlässigkeiten R (%) | | | | | | Verfeinerte Gitterkonstanten (\AA) | |
|---|---------------------------|-------|-------|----------|-----------|------|---|------------|
| | R_B | R_F | R_P | R_{WP} | R_{exp} | G | $a = b$ | c |
| <u>$\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$</u> | | | | | | | | |
| $x = 0$ | 12.2 | 6.86 | 20.9 | 23.7 | 13.56 | 1.75 | 7.9703(8) | 11.7765(7) |
| $x = 0.03$ | 6.84 | 4.54 | 16.1 | 18.2 | 14.24 | 1.64 | 7.9666(4) | 11.7714(7) |
| $x = 0.05$ | 6.58 | 4.20 | 16.7 | 18.6 | 14.37 | 1.68 | 7.9674(0) | 11.7707(1) |
| $x = 0.07$ | 6.07 | 4.12 | 16.8 | 18.5 | 14.63 | 1.60 | 7.9666(8) | 11.7704(2) |
| $x = 0.1$ | 7.38 | 4.51 | 17.6 | 19.3 | 14.53 | 1.33 | 7.9660(0) | 11.7687(4) |
| $x = 0.5$ | 8.54 | 4.64 | 18.7 | 20.3 | 14.33 | 1.42 | 7.9539(7) | 11.7411(4) |
| $x = 1$ | 7.65 | 4.75 | 18.3 | 19.4 | 15.29 | 1.27 | 7.9360(5) | 11.7003(4) |
| $x = 2$ | 12.2 | 6.72 | 21.4 | 25.6 | 14.16 | 1.81 | 7.9033(0) | 11.6169(5) |
| $x = 3$ | 8.64 | 5.24 | 20.2 | 20.9 | 16.26 | 1.29 | 7.8725(5) | 11.5321(6) |
| $x = 4$ | 9.03 | 5.59 | 22.5 | 22.7 | 17.88 | 1.27 | 7.8446(0) | 11.4472(4) |
| <u>$\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$</u> | | | | | | | | |
| $x = 0$ | 10.9 | 6.43 | 20.1 | 22.0 | 13.80 | 1.59 | 7.9877(6) | 11.7896(4) |
| $x = 0.1$ | 7.98 | 5.73 | 18.1 | 19.9 | 14.17 | 1.40 | 7.9848(3) | 11.7841(7) |
| $x = 0.5$ | 7.43 | 4.80 | 17.4 | 19.2 | 14.02 | 1.37 | 7.9715(3) | 11.7550(8) |
| $x = 1$ | 8.80 | 6.31 | 17.6 | 19.4 | 14.19 | 1.37 | 7.9566(0) | 11.7163(0) |
| $x = 2$ | 8.83 | 6.55 | 17.3 | 19.1 | 13.95 | 1.37 | 7.9265(3) | 11.6381(7) |
| $x = 3$ | 9.57 | 7.40 | 18.3 | 20.0 | 14.39 | 1.39 | 7.8971(5) | 11.5550(6) |
| $x = 4$ | 7.95 | 5.14 | 19.7 | 20.1 | 16.05 | 1.25 | 7.8678(3) | 11.4690(6) |

Tabelle 4.3.: Resultate der Rietveld-Verfeinerung für die Probensysteme $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Angegeben sind die in [78, 132] erläuterten Gütekriterien sowie verfeinerte Zellparameter.

achtet werden. Diese Ergebnisse liefern einen eindeutigen Hinweis dafür, dass in sämtlichen Verbindungen der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ die Ceratome dreifach positiv geladen vorliegen. Vorausgegangene **XPS** (X-ray photoelectron spectroscopy) -Untersuchungen an der ternären Verbindung CeNi_9Si_4 bestätigen diese Annahme [134].

Die konzentrationsabhängige Änderung der tetragonalen Gitterkonstanten a , b und c ist für die beiden festen Lösungen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ in Abbildung 4.4 a) und b) graphisch dargestellt. Für beide Mischungsreihen zeigt sich ein Verlauf, in dem sich sowohl die Gitterparameter als auch das Elementarzellenvolumen gemäß dem Vegard'schen Gesetz verhalten [135]. Diese Linearität weist auf einen kontinuierlichen Einbau der Siliziumatome auf dem Germaniumplatz hin, ohne jegliche Anzeichen eines Strukturwandels. Der durch diese isoelektronische

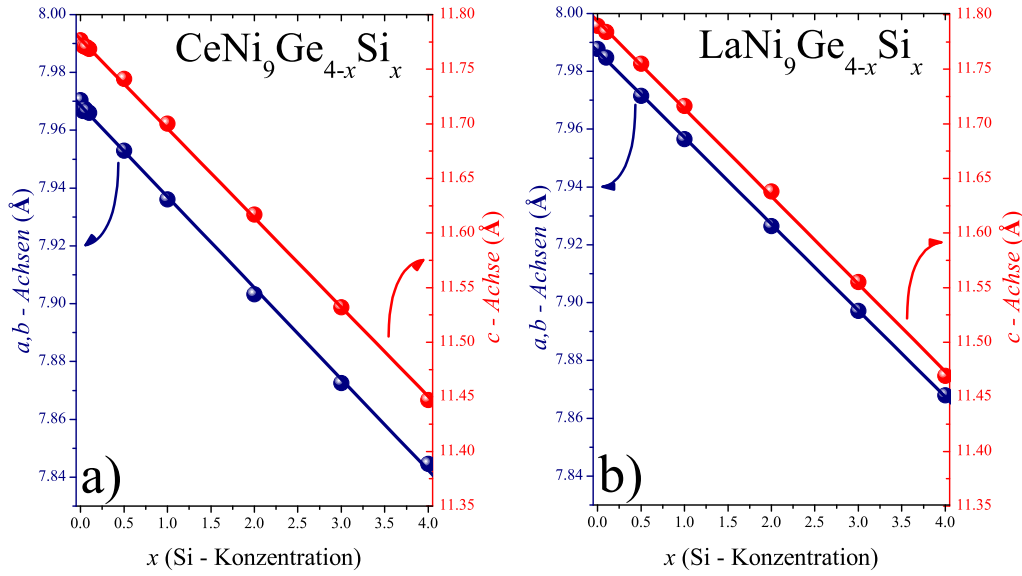


Abbildung 4.4.: Konzentrationsabhängigkeit der tetragonalen Zellparameter a , b und c der Dotierungsreihen a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und b) $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Die durchgezogenen Linien sind lineare Anpassungen, die die Erfüllung des Vegard'schen Gesetzes beschreiben.

Substitution entstehende Anstieg des chemischen Drucks sollte für dieses System zu einer drastischen Änderung im Gleichgewicht der konkurrierenden Wechselwirkungen führen. Erwartungsgemäß begünstigt eine derartige Dotierung einen von Kondo-Fluktuationen dominierten FF-Zustand [136, 137].

Der Einfluss bzw. die Änderung des Kristallfeldes kann jedoch durch kristallographische Experimente nicht untersucht werden. Um den Einfluss der KF-Aufspaltung auf die entsprechenden effektiven Entartungsgrade \mathfrak{N} zu untersuchen, werden im Folgenden makroskopische als auch mikroskopische Untersuchungen durchgeführt.

4.2. Magnetische Suszeptibilität

In Abbildung 4.5 ist die magnetische Suszeptibilität $\chi(T) = M(T)/H$ der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 semilogarithmisch über der Temperatur ($0.06 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$) aufgetragen.

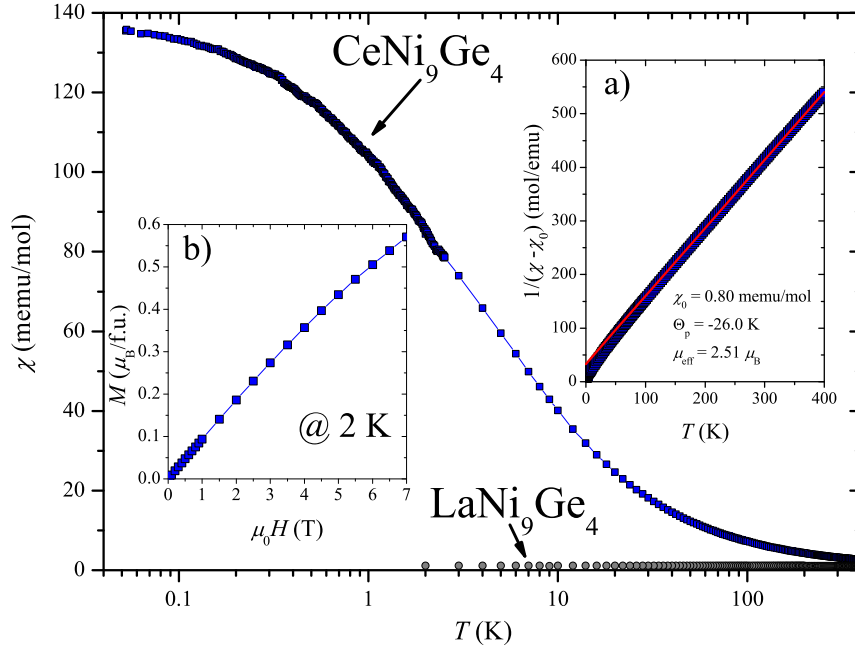


Abbildung 4.5.: Die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ der beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 in einer halblogarithmischen Darstellung über einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 400 K. Im Insert a) ist ein Vergleich zwischen der inversen Suszeptibilität der Cerverbindung und einer Anpassung der Daten mittels eines modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes (rote Linie) dargestellt. Insert b) zeigt die isothermische Magnetisierung $M(H)$ von CeNi_9Ge_4 bei einer Temperatur von 2 K.

Oberhalb von 150 K lassen sich die Daten gut anhand eines modifizierten Curie-Weiss Gesetzes $\chi(T) = C/(T - \Theta_p) + \chi_0$ beschreiben. Der temperaturunabhängige Term χ_0 stimmt gut mit der Pauli-Suszeptibilität der homologen Lanthanprobe LaNi_9Ge_4 ($\chi_0 \approx 0.8 \text{ memu/mol}$) überein. Aus der Curie-Konstanten C lässt sich bei hohen Temperaturen, wie im Insert a) in Abbildung 4.5 gezeigt, ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $2.51 \mu_B$ bestimmen. Dies entspricht dem theoretischen Wert eines dreifach valenten Cerions. Die ermittelte paramagnetische Curie-Temperatur Θ_p beträgt für die Verbindung CeNi_9Ge_4 -26.0 K und deutet auf antiferromagnetische Korrelationen hin. In paramagnetischen Kondo-Gittern gilt Θ_p als Maßstab für die Stärke der Kondo-Interaktion [138]. Vernachlässigt man den Einfluß ligandeninduzierter KF-Effekte ergibt sich die Kondo-Energie aus $T_K \approx |\Theta_p|/4$ [47] mit 6.5 K. Die leichte Krümmung der inversen magnetischen Suszep-

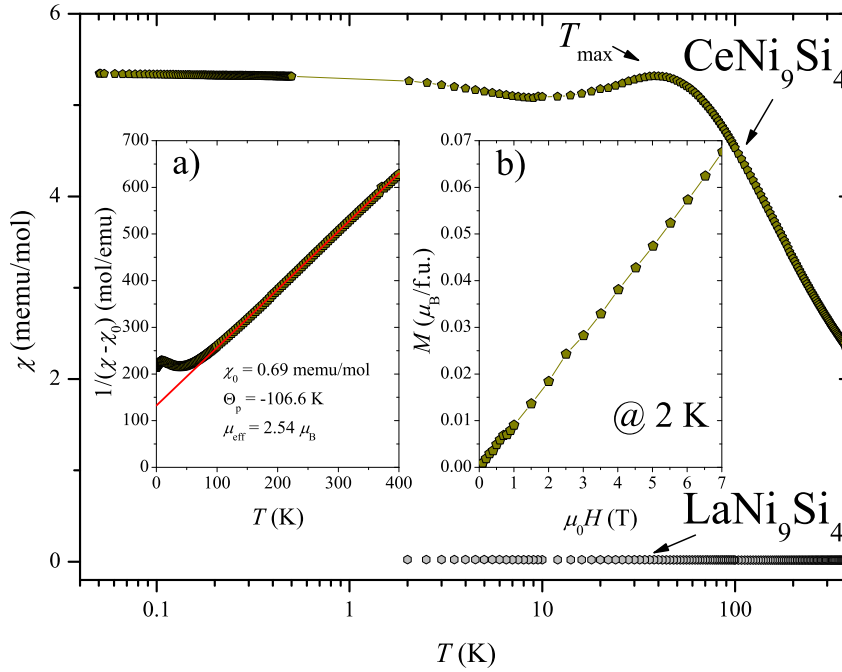


Abbildung 4.6.: Halblogarithmische Darstellung der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ von CeNi_9Si_4 und LaNi_9Si_4 für Temperaturen zwischen 0.05 K und 400 K. Die inverse Suszeptibilität von CeNi_9Si_4 lässt sich für $T > 150$ K anhand eines modifizierten Curie-Weiss-Gesetzes (rote Linie) anpassen. Die isothermische Magnetisierung $M(H)$ von CeNi_9Si_4 ist im Insert b) für äußere Magnetfelder bis 7 T aufgetragen.

tibilität unterhalb von 150 K kann auf die moderate KF-Aufspaltung des Ce^{3+} -Multipletts ($\Delta_{1-3} \simeq 128$ K) zurückgeführt werden [32].

Im Insert b) der Abbildung 4.5 ist die isothermische Magnetisierung $M(H)$ der Verbindung CeNi_9Ge_4 bis hin zu einem externen Magnetfeld von 7 T aufgetragen. Die Magnetisierungsdaten bei 2 K weisen über den gesamten Magnetfeldbereich keine Sättigung auf und erreichen bei 7 T einen Wert von $0.56 \mu_B/\text{f.u.}$. In Richtung kleiner Felder zeigt $M(H)$ lineares, paramagnetisches Verhalten ohne jegliche Anzeichen magnetischer Ordnung in Übereinstimmung mit den $\chi(T)$ -Daten an CeNi_9Ge_4 .

Die in Abbildung 4.6 dargestellte Suszeptibilität $\chi(T)$ der isoelektronischen Verbindung CeNi_9Si_4 zeigt dagegen ein gänzlich anderes magnetisches Verhalten. Dieses lässt sich oberhalb von 150 K durch ein Curie-Weiss-Verhalten mit einem effektiven Moment von $\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_B$ und einer paramagnetischen Curie-Temperatur

$\Theta_p = -106.6$ K ($T_K \approx 27$ K) beschreiben (siehe Insert a) in Abbildung 4.6) [138, 47]. Zu tieferen Temperaturen hin weicht $\chi(T)$ vom beschriebenen Curie-Weiss-Verhalten ab und es bildet sich ein ausgeprägtes breites Maximum bei $T_{\text{max}} \approx 39$ K aus. Das Auftreten eines solchen Maximums in der magnetischen Suszeptibilität ist ein charakteristisches Indiz für Kondo-Gitter, die sich an der Grenze zu zwischenvalentem Verhalten befinden [69] und sich somit durch stark erhöhte Kondo-Wechselwirkungen auszeichnen [139, 140]. Somit scheinen in diesen Verbindungen neben dem Grundzustandsdoublet des Kristallfeldes auch thermisch angeregte KF-Niveaus bis hin zum gesamten Multiplett zur Physik bei tiefen Temperaturen beizutragen. Dieser Sachverhalt führt dann zur Bildung eines Maximums in $\chi(T)$ bzw. $C(T)/T$ [72]. Unterhalb von 10 K folgt ein leichter Anstieg der Suszeptibilität auf einen Tieftemperaturwert $\chi(0.05 \text{ K})$ von 5.3 memu/mol. Dieser Anstieg der Suszeptibilität hin zu tiefen Temperaturen ist ebenfalls charakteristisch für Cerverbindungen mit hoher Kondo-Energie [138] und ist zurückzuführen auf einen geringen Anteil paramagnetischer Verunreinigungen oder Inhomogenitäten [35].

Die bei 2 K ermittelte Magnetisierung ist im Insert b) der Abbildung 4.6 für externe Felder bis 7 T gezeigt. Hier zeigt sich über den gesamten Magnetfeldbereich ein für paramagnetische Systeme typischer linearer Anstieg auf einen Wert von etwa $0.07 \mu_B/\text{f.u.}$ bei 7 T.

Um im Folgenden den Übergang von einem System mit ungewöhnlichen FF-Eigenschaften (CeNi_9Ge_4) hin zu einem System, das sich aufgrund seiner stark erhöhten Kondo-Fluktuationen in der Nähe eines zwischenvalenten Zustands befindet (CeNi_9Si_4) genauer zu untersuchen wurde die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ der Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) bestimmt. Die Ergebnisse sind für einen Temperaturbereich $0.05 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ in Abbildung 4.7 dargestellt.

Ausgehend von der Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 zeigt sich, wie die isoelektronische Substitution von Germanium durch Silizium zu einer signifikanten Reduzierung der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen ($\chi(0.05 \text{ mK})$) von ca. 135 memu/mol für CeNi_9Ge_4 zu ca. 5 memu/mol für CeNi_9Si_4 führt. Diese Abschwächung der Tieftemperatursuszeptibilität geht einher mit einer kontinuierlichen Abnahme der

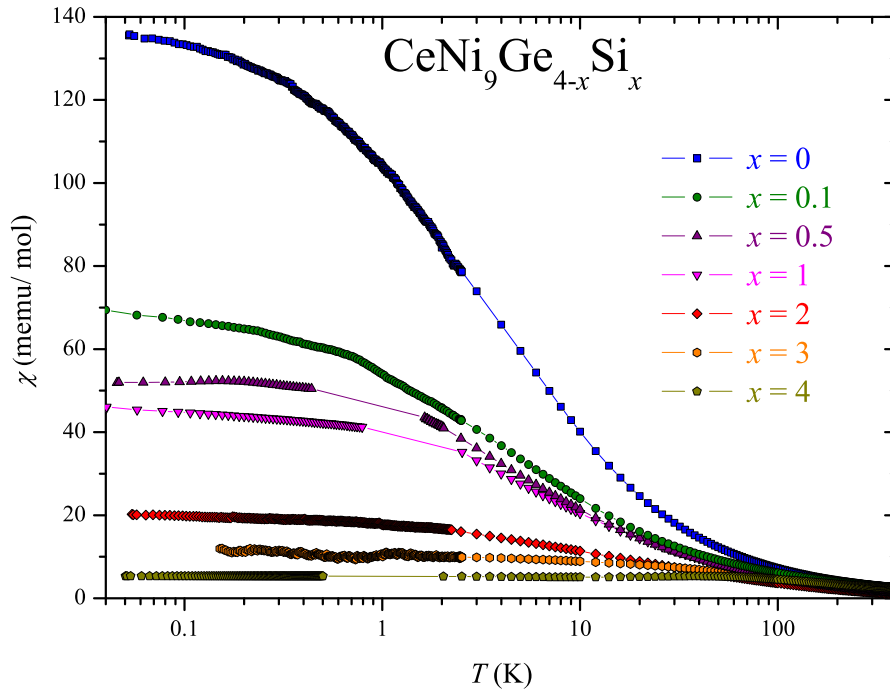


Abbildung 4.7.: Die magnetische Suszeptibilität χ vs. T der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) für Temperaturen zwischen 0,05 K und 400 K.

paramagnetischen Curie-Temperatur Θ_p von -26 K für $x = 0$ auf -106 K für $x = 4$ (siehe Tabelle 4.4). Eine Reduzierung der Suszeptibilität als auch von Θ_p deuten auf einen signifikanten Anstieg der Kondo-Wechselwirkung mit steigender Siliziumkonzentration hin [138, 47]. Des Weiteren entspricht das in Tabelle 4.4 aufgelistete effektive magnetische Moment μ_{eff} für sämtliche x -Werte dem theoretischen Wert eines freien Ce^{3+} -Ions.

Bei der Substitution von Germanium durch das isoelektronische aber kleinere Silizium kommt es somit in Übereinstimmung mit dem Doniach-Bild [62] zu einer Erhöhung des chemischen Drucks und einem damit einhergehenden Anstieg der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$. Somit führt die in diesem System beobachtete Abnahme des Zellvolumens zu einer Verschiebung des Systems in Richtung eines von Kondo-Interaktionen dominierten FF-Verhaltens für CeNi_9Si_4 . Die energetische Aufspaltung sowie der Einfluss des Kristallfeldes kann aus Suszeptibilitätsda-

4. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ | $\chi(T = 0.05 \text{ K})$ (memu/mol) | χ_0 (memu/mol) | Θ_p | $\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$ |
|---|---------------------------------------|---------------------|------------|----------------------------|
| $x = 0$ | 133.5 | 0.80 | -26.0 | 2.51 |
| $x = 0.1$ | 67.0 | 0.92 | -12.3 | 2.54 |
| $x = 0.5$ | 52.2 | 0.84 | -56.2 | 2.53 |
| $x = 1$ | 44.8 | 0.86 | -56.5 | 2.55 |
| $x = 2$ | 19.8 | 0.79 | -59.9 | 2.52 |
| $x = 3$ | 12.0 | 0.83 | -79.5 | 2.53 |
| $x = 4$ | 5.3 | 0.69 | -106.6 | 2.54 |

Tabelle 4.4.: Ergebnisse der Hochtemperaturanpassung der magnetischen Suzeptibilität $\chi(T)$ für die feste Lösung $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Neben den ermittelten Werten von χ_0 , Θ_p und μ_{eff} sind zusätzlich die Tieftemperatursuzeptibilitätswerte bei einer Temperatur von 0.05 K angegeben.

ten an polykristallinen Proben, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, nicht gewonnen werden. Hierfür wären einkristalline Verbindungen nötig. Mit Hilfe dieser könnten die unterschiedlichen KF-Niveaus durch eine anisotrope Betrachtung der $\chi(T)$ -Daten wie von Michor *et al.* an einem CeNi_9Ge_4 -Einkristall gezeigt, bestimmt werden [32]. Da keine Einkristalle zur Verfügung standen wird im Folgenden das Wechselspiel zwischen Kondo- und KF-Effekten anhand von Messungen zur spezifischen Wärme analysiert.

4.3. Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme von CeNi_9Ge_4 sowie ihrer homologen Lanthanverbindung ist in Abbildung 4.8 als $C(T)/T$ für Temperaturen zwischen 0.06 K und 300 K aufgetragen. Für beide Proben sind keine Anomalien, die auf langreichweitige magnetische Ordnung schließen lassen, zu erkennen. Eine C/T über T^2 - Auftragung zeigt für LaNi_9Ge_4 unterhalb von 3 K ein lineares, einem Potenzgesetz $C = C_{\text{el}} + C_{\text{ph}} = \gamma T + \beta T^3$ folgendes Verhalten (siehe Insert Abbildung 4.8). Hierbei kann der lineare Term dem elektronischen Anteil und der T^3 -Term einem von Phononen dominierten Beitrag zugeschrieben werden. Der Parameter β ist über $\Theta_D = (1944N/\beta)^{1/3}$ mit der Debye-Temperatur Θ_D verknüpft [4]. N bezeichnet hierbei die Anzahl der Atome in der Einheitszelle, im Falle der 1-9-4 Verbindungen 14. Für die somit erzielten Werte von $\gamma = 45 \text{ mJ/molK}^2$ und $\beta = 0.72 \text{ mJ/molK}^4$ ergibt sich für

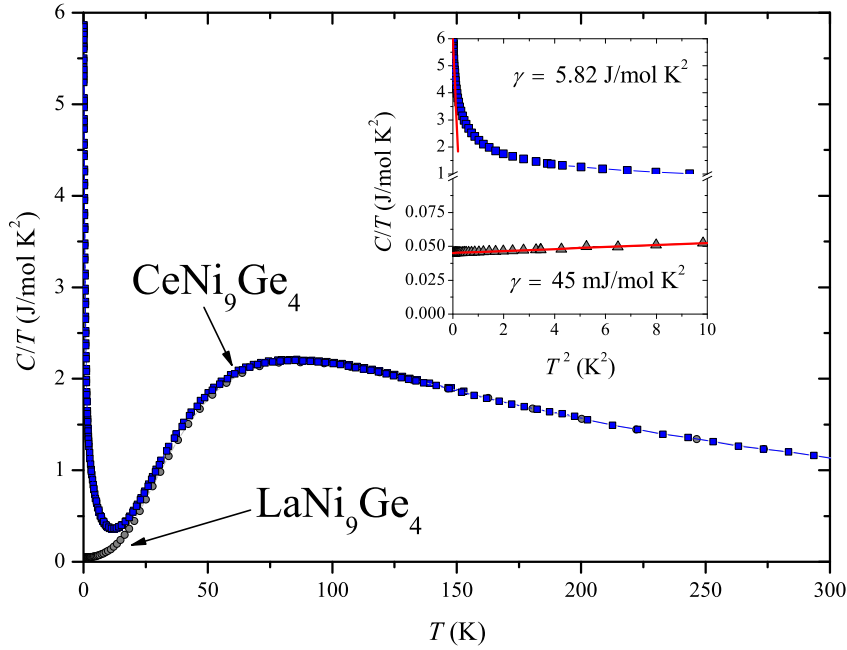


Abbildung 4.8.: Temperaturabhängige Darstellung der spezifischen Wärme $C(T)$ von CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 als C/T vs. T -Plot. Im Insert ist der Tieftemperaturbereich als C/T über T^2 aufgetragen.

LaNi_9Ge_4 eine Debye-Temperatur Θ_D von 335 K.

Im Falle von CeNi_9Ge_4 erhält die spezifische Wärme deutlich ausgeprägtere Beiträge, die durch die vorliegenden $4f$ -Elektronen hervorgerufen werden. Dies führt unterhalb von 3 K zu einem drastischen Anstieg der spezifischen Wärme und mündet in einem außergewöhnlich hohen $\gamma = C/T \approx 5.8 \text{ J/mol K}^2$, wie das Insert in Abbildung 4.8 zeigt. Dieser Wert ist der höchste bislang unter den paramagnetischen Cer-basierten Kondo-Systemen beobachtete Sommerfeldkoeffizient. Ein derartiger Anstieg in $C(T)/T$ ist das Hauptindiz für die Existenz schwerer, durch den Kondo-Effekt hervorgerufener, Quasipartikel in CeNi_9Ge_4 . Hierbei führt die Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und den $4f$ -Elektronen auch zu einem drastischen Anstieg des β -Wertes, der somit eine Bestimmung der Debye-Temperatur für CeNi_9Ge_4 auf diese Weise verbietet.

Zur experimentellen Bestimmung der charakteristischen Temperatur T_K , die für die Bildung der schweren Quasiteilchen verantwortlich ist, finden sich in der Literatur für die spezifische Wärme mehrere Modelle. Die beiden einfachsten wurden

unabhängig voneinander von Desgranges und Schotte [141] bzw. Andrei *et al.* [142] entwickelt. Zur Lösung des Kondo-Problems bedienten sich beide Ansätze lediglich des Sommerfeld-Koeffizienten γ , der die Zustandsdichte an der Fermi-Kante widerspiegelt, als einzige Größe zur Bestimmung von T_K . Der Zusammenhang zwischen γ und T_K lautet für das Modell von Desgranges und Schotte

$$T_K^D = \pi R / 3\gamma \quad (4.1)$$

und für das Modell von Andrei *et al.*

$$T_K^A = 0.68R / \gamma \quad (4.2)$$

Aus diesen Relationen ergibt sich für die Verbindung CeNi_9Ge_4 je nach zugrundeliegendem Modell eine Kondo-Temperatur von $T_K^D \approx 1.5 \text{ K}$ [141] bzw. $T_K^A \approx 1.0 \text{ K}$ [142]. Das Auftreten dieser geringen, charakteristischen Temperatur in Verbindung mit einer fehlenden, langreichweitig magnetischen Ordnung zeigen die Besonderheit dieser ternären 1-9-4 Verbindung.

Die spezifische Wärme der isoelektronischen und isostrukturellen Siliziumverbindungen (CeNi_9Si_4 und LaNi_9Si_4) ist in Abbildung 4.9 im Temperaturbereich zwischen 0.06 K und 300 K aufgetragen. Aus einer Tieftemperaturanpassung ($T \leq 3 \text{ K}$) der C/T über T^2 -Daten ergibt sich für LaNi_9Si_4 ein γ -Wert von 34 mJ/molK^2 und ein β -Wert von 0.40 mJ/molK^4 (siehe Insert in Abbildung 4.9). Diese beiden Parameter zusammen mit der ermittelten Debye-Temperatur von 408 K stimmen sehr gut mit kürzlich veröffentlichten Daten von Michor *et al.* überein [35].

Der Einfluss der durch das Lanthanoid Cer hinzugefügten $4f$ -Zustände zeigt sich in Abbildung 4.9 unterhalb von 200 K. Hier kommt es zu einer deutlichen Abweichung vom phononisch dominierten Verhalten der Lanthanverbindung. Unterhalb von 3 K lässt sich für CeNi_9Si_4 ein Sommerfeld-Koeffizient von 211 mJ/molK^2 bestimmen. Somit ergeben sich für die stöchiometrische Verbindung CeNi_9Si_4 , ausgehend von den Gleichungen 4.1 und 4.2 T_K -Werte von $T_K^D \approx 41 \text{ K}$ [141] bzw. $T_K^A \approx 27 \text{ K}$ [142]. Der im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 stark reduzierte γ -Wert sowie der damit einhergehende signifikante Anstieg von T_K deuten auf eine drastische Än-

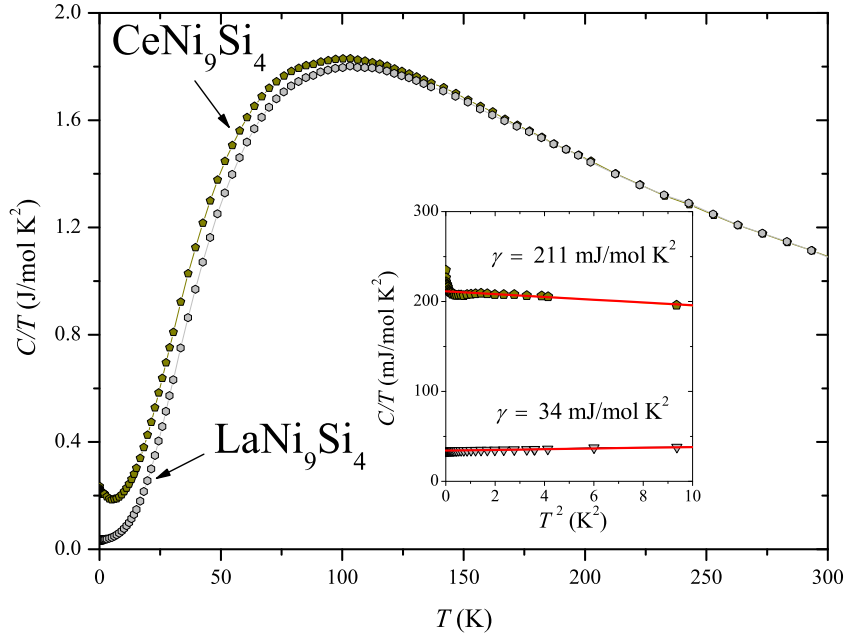


Abbildung 4.9.: Lineare Auftragung der spezifischen Wärme $C(T)$ der ternären Verbindungen CeNi_9Si_4 und LaNi_9Si_4 als C/T vs. T Plot. Im Insert ist der Tieftemperaturbereich als C/T über T^2 aufgetragen.

derung von $\mathcal{N}(E_F)$ hin. Diese lässt sich alleine auf die Verringerung des Einheitszellenvolumens durch die isoelektronische Substitution von Germanium durch Silizium zurückführen [143].

Die drastische Änderung des C/T über T -Verhaltens in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ unterhalb von 10 K wird bei Betrachtung der Daten in Abbildung 4.10 verdeutlicht. Hier zeigt sich eine kontinuierliche Reduzierung von γ von einem sättigenden Verhalten unterhalb von 130 mK für CeNi_9Ge_4 ($\gamma = C/T \approx 5.8 \text{ J/mol K}^2$) hin zu einem moderaten Sommerfeld-Koeffizienten von etwa 200 mJ/mol K^2 für CeNi_9Si_4 (siehe Tabelle 4.5). Diese gravierende Änderung der $\gamma(x)$ -Werte zu tiefen Temperaturen hin bekräftigt einen Anstieg der Kondo-Energie in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ mit steigendem x ($T_K \propto 1/\gamma$ [103]), wie er auch aus den Suszeptibilitätsstudien beobachtet werden konnte. Für eine genauere Abschätzung der charakteristischen Temperatur in Kondo-Systemen spielt zusätzlich zum γ -Wert eine weitere Größe, die effektive Grundzustandsentartung \mathfrak{N} , die in den vereinfachten Modellen von Desgranges

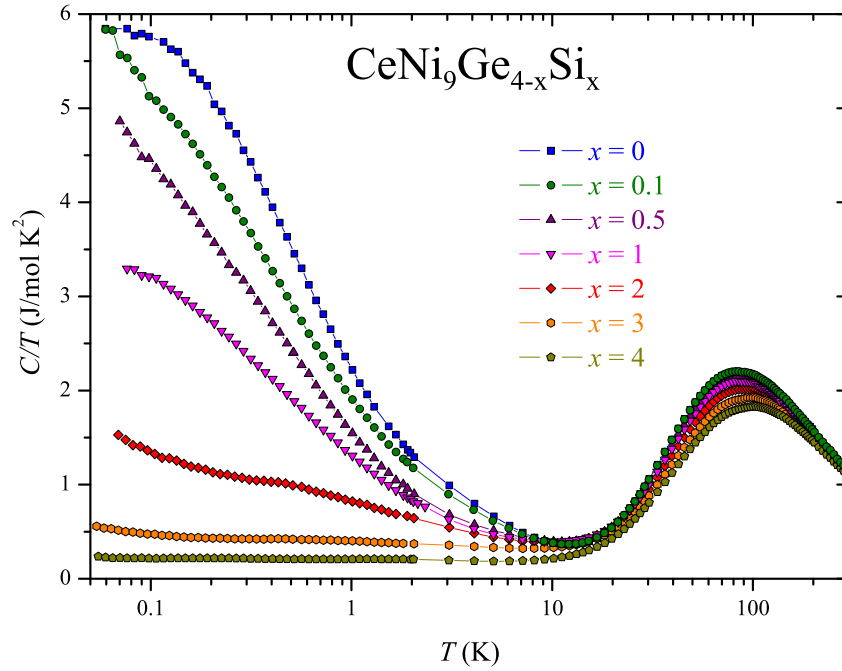


Abbildung 4.10.: Halblogarithmische Darstellung der spezifischen Wärme $C(T)$ der Dotierungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) als C/T gegen T -Auftragung.

und Schotte [141] bzw. Andrei *et al.* [142] vernachlässigt wurde eine entscheidende Rolle. Da zum jetzigen Zeitpunkt eine konzentrationsabhängige Ermittlung von \mathfrak{N} für die jeweiligen Verbindungen noch nicht durchgeführt werden kann, wird hier auf **Kapitel 4.7** verwiesen.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus, der dieses System von einer außergewöhnlichen FF mit NFF-Eigenschaften hin zu einem lehrbuchartigen Kondo-Gitter führt zu erlangen, wurde im Folgenden die spezifische Wärme der isostrukturellen $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ -Reihe von der, der entsprechenden Cerverbindungen abgezogen. Als Ergebnis erlangt man den, von lokalen $4f$ -Momenten erzielten, magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$, wie er in Abbildung 4.11 graphisch dargestellt ist. Die Verlässlichkeit der $\Delta C(T)$ -Daten ist exemplarisch für die beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Si_4 durch vertikale Fehlerbalken gekennzeichnet. Hiefür wurde eine einprozentige Ungenauigkeit beim Phononenabzug der spezifischen Wärme gewählt. Aufgrund des mit steigender Temperatur

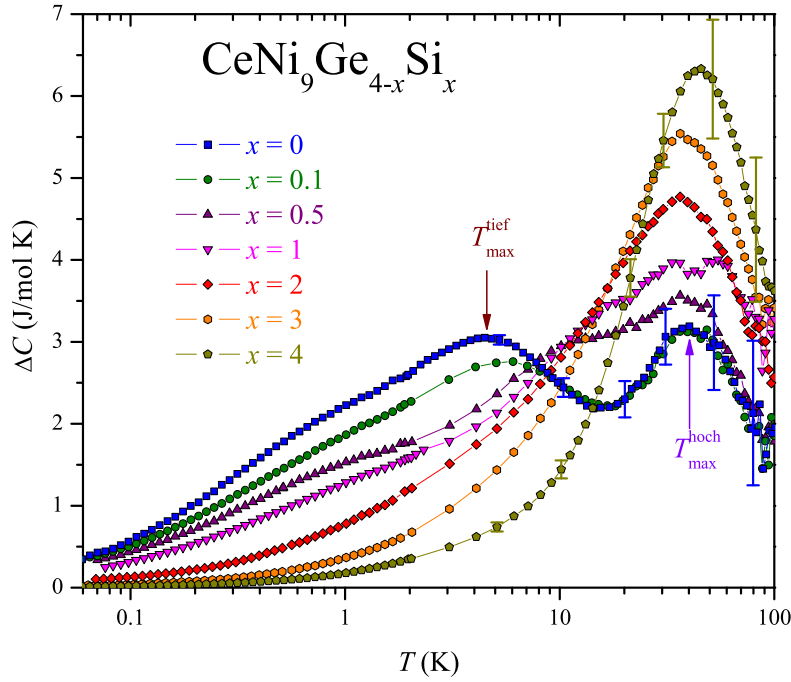


Abbildung 4.11.: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme ΔC der Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) in halblogarithmischer Darstellung. Zur Bestimmung des magnetischen Anteils wurde der aus den entsprechenden Lanthanverbindungen gewonnene Phononenbeitrag abgezogen. Die durch den Phononenabzug ermittelten Fehler sind exemplarisch für die beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Si_4 als vertikale Balken dargestellt.

zunehmenden phononischen Beitrags wachsen auch die Fehlerbalken mit der Temperatur signifikant an.

Für CeNi_9Ge_4 können in $\Delta C(T)$ zwei ausgeprägte Anomalien bei $T_{\text{max}}^{\text{tief}} \approx 4 \text{ K}$ und $T_{\text{max}}^{\text{hoch}} \approx 39 \text{ K}$ beobachtet werden [28]. Der einer Kondo-Anomalie ähnelnde Beitrag bei tiefen Temperaturen ($T_{\text{max}}^{\text{tief}}$) wird mit einem effektiv vierfach entarteten Kondo-Grundzustand assoziiert. Dieser setzt sich aus einem niederenergetischen „Quasi“-Quartett der beiden Γ_7 -Konfigurationen und einer Kondo-Abschirmung zusammen, deren Energien in vergleichbarer Größenordnung koexistieren [105, 104]. Das zweite, einer Schottky-Anomalie ähnelnde Maximum, das bei etwa 39 K auftritt ist dem dritten, energetisch höchsten KF-Dublett (Γ_6) zuzuordnen.

Mit zunehmender Siliziumkonzentration steigt $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ kontinuierlich auf einen Wert von 18.6 K für $x = 1$ an, bevor es mit dem höherliegenden 39 K-Maximum versch-

4. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ | γ (J/molK ²) | $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ (K) | $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ (K) | $T_{\text{Rln}2}$ (K) | $T_{\text{Rln}4}$ (K) | α |
|---|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| $x = 0$ | 5.82 | 39.0 | 4.2 | 2.6 | 21.1 | 8.1 |
| $x = 0.1$ | 6.18 | 38.2 | 5.3 | 3.6 | 34.1 | 9.5 |
| $x = 0.5$ | 5.24 | 36.1 | 14.1 | 5.9 | 38.4 | 6.5 |
| $x = 1$ | 3.48 | 41.6 | 18.6 | 8.5 | 44.6 | 5.3 |
| $x = 2$ | 1.63 | 36.7 | - | 14.6 | 55.6 | 3.8 |
| $x = 3$ | 0.54 | 38.0 | - | 23.0 | 71.6 | 3.1 |
| $x = 4$ | 0.21 | 44.3 | - | 34.9 | 101.8 | 2.9 |

Tabelle 4.5.: Auflistung der aus dem magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ bzw. der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ gewonnenen Werte zur Bestimmung der relevanten Interaktionen in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$. Aus den $\Delta C(T)$ -Daten wurden neben dem Sommerfeld-Koeffizienten γ , die Temperaturen der beiden auftretenden Anomalien $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ und $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ bestimmt. $\Delta S(T)$ liefert die Werte für $T_{\text{Rln}2}$, $T_{\text{Rln}4}$ sowie α (Erklärung siehe Text).

milzt (siehe Tabelle 4.5). Diese Überlagerung führt zu einem drastischen Anstieg der $\Delta C(T)$ -Intensität und es bildet sich schließlich für die Verbindung CeNi_9Si_4 eine einzelne Kondo-Anomalie aus. Diese lässt sich gut anhand Rajan's Ergebnissen [72] zum CS-Modell [106] mit einem Gesamtdrehimpuls von $J=5/2$ beschreiben (siehe hierfür **Kapitel 4.7**) [35]. Somit verläuft der Anstieg der Intensität des Schottky-ähnlichen Maximum zugunsten der niederenergetischen Kondo-Anomalie und liefert ein erstes Anzeichen für eine Änderung der effektiven Grundzustandsentartung der Ce^{3+} -Ionen von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 6$ für CeNi_9Si_4 . Des Weiteren kann über den gesamten Substitutionsbereich keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit für $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ beobachtet werden (siehe Tabelle 4.5). Da dieser Wert in enger Beziehung zur energetischen Lage des Γ_6 -Kramer- Dubletts steht deuten diese Ergebnisse auf eine konstante KF-Aufspaltung von $\Delta_{1-3} \simeq 130$ K hin [32].

Diese Hypothesen werden durch eine eingehende Betrachtung der temperaturabhängigen magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ bekräftigt. Beispielfür die gesamte Substitutionsreihe sind in Abbildung 4.12 a) die Entropiedaten der Verbindungen CeNi_9Ge_4 und $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.5}\text{Si}_{0.5}$ linear über einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 300 K aufgetragen. Hierbei offenbart $\Delta S(T)$ der Mutter-

substanz CeNi_9Ge_4 einen deutlichen Anstieg unterhalb von 20 K. Dieser Anstieg untermauert vorangegangene Untersuchungen und zeigt, dass sich in diesem Fall der Grundzustand des Kristallfeldes der Ce^{3+} -Ionen aus den beiden niederenergetischen Kramer Dubletts $\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$ ($\Delta_{1-2} \simeq 6$ K) zusammensetzt [33, 105].

Die durch die einsetzende Substitution beobachtete Verschiebung der Entropie für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.5}\text{Si}_{0.5}$ zu höheren Temperaturen deutet auf eine Aufspaltung des „Quasi“-Quartetts in zwei separate Kramer-Dubletts hin. Die Temperaturen, an denen die Entropie der Cerverbindungen die Grenzwerte für ein Dublett ($R\ln 2$) bzw. zwei Dubletts oder ein Quartett ($R\ln 4$) erreicht, sind in Abbildung 4.12 b) in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x aufgetragen und in Tabelle 4.5 aufgelistet. Auf den ersten Blick lässt sich ein drastischer Anstieg von $T_{R\ln 2}$ und $T_{R\ln 4}$ von 2.6 K auf 34.9 K bzw. 21.1 K auf 101.8 K mit steigendem Siliziumgehalt beobachten, der in Konformität zu den Ergebnissen aus $\chi(T)$ sowie $C(T)$ einen Anstieg der Kondo-Energie offenbart [141]. Des Weiteren kann die bereits bei geringsten Siliziumkonzentrationen ($x \leq 0.1$) beobachtete Zunahme von $T_{R\ln 4}$ einer Aufspaltung des „Quasi“-Quartetts für $x=0$ in zwei separate Kramer-Dubletts mit steigendem x zugeordnet werden.

Um diesen Übergang und damit die Hierarchie der konkurrierenden Wechselwirkungen (Kondo-Effekt und KF-Aufspaltung) im Detail zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer, makroskopischer Parameter α eingeführt [144]. Dieser beschreibt das Verhältnis zwischen den beiden aus der Entropie gewonnenen Temperaturen $T_{R\ln 4}$ und $T_{R\ln 2}$ und ermöglicht eine Identifizierung der dominierenden Wechselwirkung für das jeweilige System. Graphisch dargestellt ist dieser thermodynamischer Parameter α in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x in Abbildung 4.12 c). Für den effektiv, vierfach entarteten Grundzustand in CeNi_9Ge_4 ergibt sich ein Verhältnis von $\alpha = T_{R\ln 4}/T_{R\ln 2} = 8.1$. Dieser Wert ist gleichzusetzen mit der Koexistenz von Kondo-Abschirmung und $\Gamma_7^{(2)}$ - $\Gamma_7^{(1)}$ -Aufspaltung bei entsprechenden Energien. Mit beginnender Substitution von Germanium durch Silizium ($x \leq 0.1$) steigt das α -Verhältnis zunächst vergleichbar zu den Systemen $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($T: \text{Fe, Co, Cu}$) an [144]. Ein derartiger Anstieg ist auf ei-

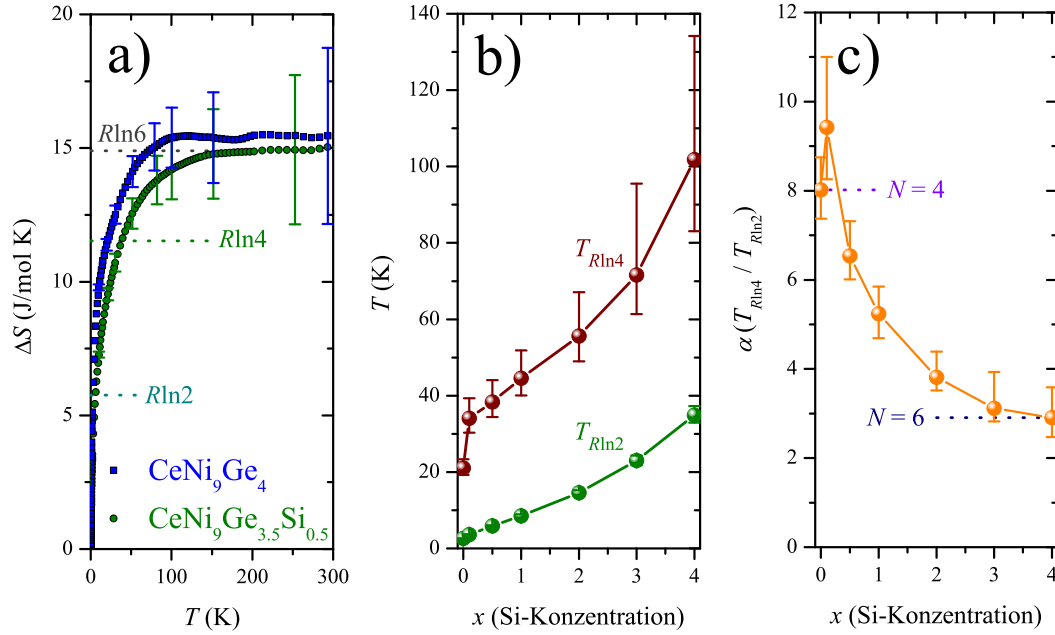


Abbildung 4.12.: a) Vergleich der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ zwischen CeNi_9Ge_4 und $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.5}\text{Si}_{0.5}$. Die gestrichelten Linien stellen die Grenzen der Entropie für ein Dublett, Quartett bzw. Sextett dar. b) Konzentrationsabhängige Darstellung der Temperaturen an denen die Entropie die Grenzwerte $R \ln 2$ bzw. $R \ln 4$ erreicht. c) Temperaturverhältnis $\alpha = T_{R \ln 4} / T_{R \ln 2}$ der Dotierungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x .

ne sofortige $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ -Aufspaltung aufgrund induzierter Unordnung zurückzuführen. Mit zunehmender Siliziumkonzentration ($x > 0.1$) sinkt α dann auf einen Wert von 2.9 für CeNi_9Si_4 ab. Dieser Verlauf deutet an, dass zunächst für geringe Siliziumkonzentrationen die $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ -Energie im Vergleich zur Kondo-Energie stärker ansteigt, bevor der Kondo-Beitrag zunehmend an Gewicht gewinnt und sich eine Reduzierung von α einstellt.

Somit zeigen diese detaillierten Studien der Entropie, dass in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ein Anstieg der Kondo-Fluktuationen T_K mit einer Änderung der effektiven Spinentartung \mathfrak{N} einhergeht. Erstaunlicherweise scheint diese Änderung aber nicht kontinuierlich von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 6$ in CeNi_9Si_4 zu verlaufen. Stattdessen deutet sich für geringe Siliziumkonzentrationen ein Zwischenzustand mit reduziertem Entartungsgrad ($\mathfrak{N} \approx 2$) an, dessen Ursprung in substitutionsbedingter Unordnung zu liegen scheint.

4.4. Elektrischer Widerstand

Der konzentrationsabhängige Übergang von einem SF-System mit ungewöhnlichen NFF-Eigenschaften in CeNi_9Ge_4 hin zu einem lehrbuchartigen Kondo-Gitter in CeNi_9Si_4 spiegelt sich auch in den Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands wider, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 ist in Abbildung 4.13 in einer semilogarithmischen Auftragung gezeigt. Da weder Lanthan noch Nickel in der Verbindung LaNi_9Ge_4 ein lokales magnetisches Moment tragen (siehe **Kapitel 4.2**) erwartet man, dass das $\rho(T)$ -Verhalten alleine von elektronischen-, phononischen- sowie Streuprozessen an Defekten dominiert wird. Dieses Verhalten wird im Insert der Abbildung 4.13 unterhalb von 150 K reflektiert. In diesem Temperaturbereich folgt der spezifische elektrische Widerstand der Lanthanverbindung einem Bloch-Grüneisen-Gesetz:

$$\rho_{\text{BG}}(T) = \rho_0 + \frac{4B}{\Theta_D} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (4.3)$$

Dabei liefert der Faktor $B = 0.014 \mu\Omega\text{cmK}$ eine temperaturunabhängige Konstante, die die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung beschreibt und Θ_D die Debye-Temperatur mit einem Wert von 219 K. Der aus dieser Anpassung gewonnene Restwiderstand $\rho_0 \simeq 5 \mu\Omega\text{cm}$ lässt Rückschlüsse auf die hohe Probenqualität dieser Verbindung zu. Oberhalb von 150 K ist $\rho(T)$ der Lanthanverbindung allerdings durch leichte Abweichungen vom Bloch-Grüneisen-Verhalten gekennzeichnet. Erklären lassen sich diese Diskrepanzen durch einen zusätzlichen Elektron-Elektron-Streubeitrag ρ_{el-el} , der seinen Ursprung in schwach korrelierten $3d$ -Elektronen findet [35].

Ein Vergleich mit LaNi_9Ge_4 zeigt, dass für CeNi_9Ge_4 das temperaturabhängige Widerstandsverhalten größtenteils von magnetischer Streuung der $4f$ -Elektronen geprägt ist. Der SF-Charakter dieser Verbindung, der bereits in den vorangegangenen Kapiteln durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität bzw. der spezifi-

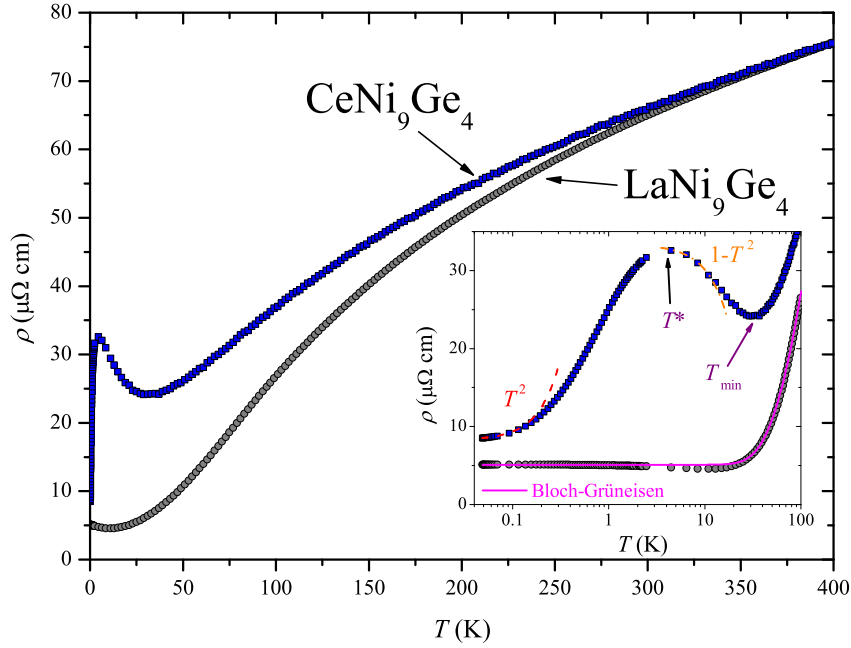


Abbildung 4.13.: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 für Temperaturen zwischen 0.05 K und 400 K. Im Insert ist das Tieftemperaturverhalten von $\rho(T)$ der beiden Verbindungen in einer semi-logarithmischen Temperaturaufrichtung dargestellt. Für LaNi_9Ge_4 beschreibt die durchgezogene Linie den durch Elektron-Phonon-Streuung unterhalb von 150 K hervorgerufenen Anteil in $\rho(T)$ in Übereinstimmung mit einem Bloch-Grüneisen-Verhalten. Unterhalb von 30 K weist die Cerverbindung die für Kondo-Gitter typischen $1-T^2$ bzw. T^2 -Abhängigkeiten auf.

schen Wärme bestätigt wurde, wird durch das Auftreten eines Kondo-Minimums bei etwa 30 K bekräftigt. Zu tiefen Temperaturen hin erfolgt ein logarithmischer Anstieg des Widerstands gefolgt von einem deutlich ausgeprägten Maximum bei $T^* \simeq 4$ K. Unterhalb der FF-Temperatur $T_{\text{FF}} = 0.16 \pm 0.02$ K folgt das System einer quadratischen Temperaturabhängigkeit $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ mit $A = 105 \mu\Omega\text{cm}/\text{K}^2$ und $\rho_0 \simeq 8.3 \mu\Omega\text{cm}$ [28]. Ein solch ausgeprägter Abfall im Widerstand ist charakteristisch für die Ausbildung eines kohärenten Kondo-Gitters [145, 146, 147].

Auch in den beiden Siliziumverbindungen, deren spezifischer elektrischer Widerstand in Abbildung 4.14 für Temperaturen zwischen 0.06 K und 400 K dargestellt ist, zeigen sich drastische Unterschiede im $\rho(T)$ -Verhalten. Während LaNi_9Si_4 , vergleichbar mit LaNi_9Ge_4 , unterhalb von 140 K rein metallisches Bloch-Grüneisen-

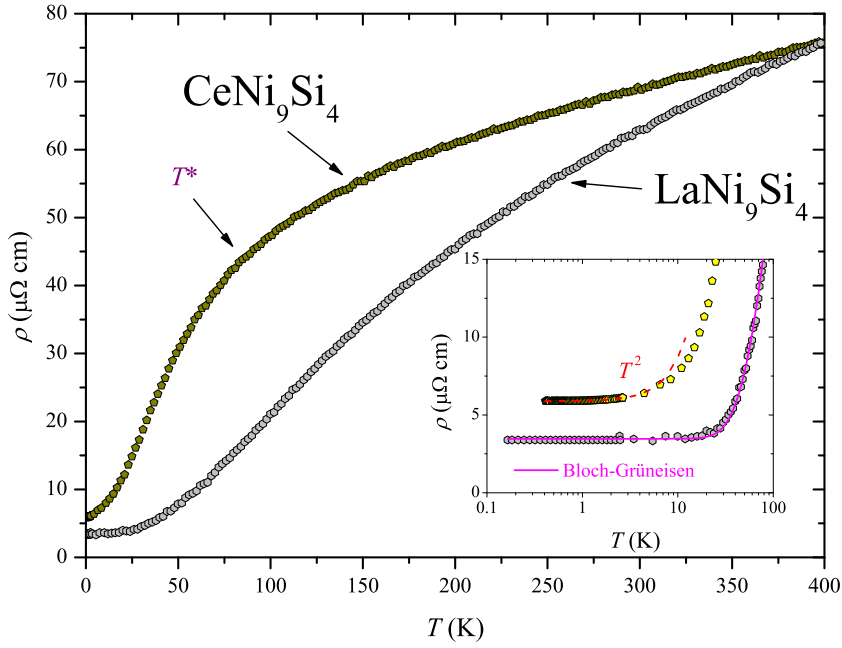


Abbildung 4.14.: Lineare Auftragung des elektrischen Widerstands $\rho(T)$ von CeNi_9Si_4 und LaNi_9Si_4 für $0.05 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien im Insert zeigen einen Bloch-Grüneisen-Fit für LaNi_9Si_4 und T^2 -Verhalten für CeNi_9Si_4 .

Verhalten mit $B = 0.012 \mu\Omega\text{cmK}$, $\Theta_D = 231 \text{ K}$ und $\rho_0 \simeq 3.5 \mu\Omega\text{cm}$ zeigt, deutet $\rho(T)$ der Cerverbindung eine deutlich komplexere Temperaturabhängigkeit an. Diese lässt sich aus zwei Teilen zusammensetzen. Oberhalb einer Kohärenztemperatur T^* von etwa 100 K tritt inkohärente Kondo-Streuung der Leitungselektronen an den Cerionen auf, während zu tiefen Temperaturen hin kohärente Streuung an den Kondo-Zentren erfolgt [35]. Dies wird durch die quadratische Temperaturabhängigkeit des Widerstands, wie sie im Insert der Abbildung 4.14 aufgetragen ist, bestätigt. Die FF-Temperatur von $5.2 \pm 2.5 \text{ K}$ zeigt, dass in CeNi_9Si_4 im Vergleich zur isoelektronischen Germaniumverbindung Kohärenzeffekte bei deutlich höheren Temperaturen auftreten. Cersysteme, die eine mit CeNi_9Si_4 vergleichbare, also stark erhöhte Kondo-Energie besitzen, wie CeTiGe [140, 148], CeCoGe_2 [139, 149] oder auch CeFeGe_3 [150], besitzen ebenfalls eine hohe T_{FF} . Der geringe Restwiderstand $\rho_0 \simeq 5.9 \mu\Omega\text{cm}$ und $A \simeq 0.03 \mu\Omega\text{cm/K}^2$ entspricht unlängst publizierten Daten [35] und reflektiert eine homogene Verteilung der Elemente.

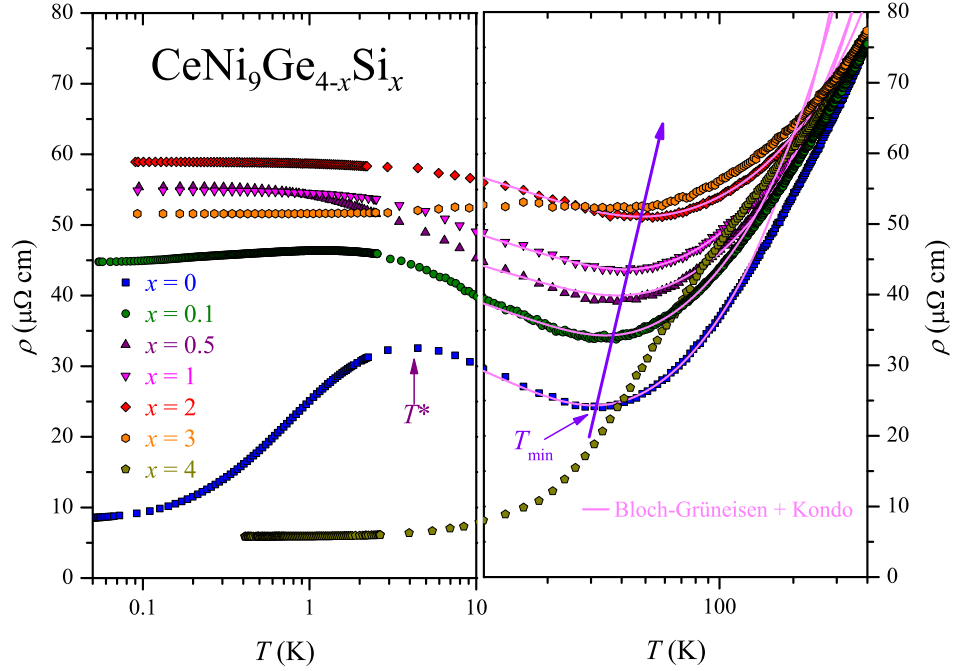


Abbildung 4.15.: Halblogarithmische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der Dotierungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) über mehr als vier Temperaturdekaden. Die Anpassungen oberhalb von 10 K setzen sich aus einem Bloch-Grüneisen Anteil und einem logarithmischen Kondo-Term zusammen.

Abbildung 4.15 zeigt in einer semilogarithmischen Auftragung das $\rho(T)$ -Verhalten von $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) im Temperaturbereich zwischen 0.05 K und 400 K. Für sämtliche Cerverbindungen wurde $\rho(T)$ auf den Wert von LaNi_9Ge_4 bei 400 K normiert. Während die Verbindungen der festen Lanthanlösung über den gesamten Temperaturbereich metallisches Verhalten zeigen (siehe Abbildungen 4.13 und 4.14) kann $\rho(T)$ der Cerproben oberhalb von 10 K gut mit einem metallischen Bloch-Grüneisen Anteil und einem zusätzlichen logarithmischen Kondo-Term beschrieben werden. Die somit erzielte Anpassung führt zu einem konzentrationsabhängigen Anstieg des Kondo-Minimums T_{\min} von 31.9 K für CeNi_9Ge_4 zu 48.7 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_2\text{Si}_2$. Für steigende Siliziumkonzentrationen ($x \geq 3$) ist aufgrund der stark erhöhten Kondo-Fluktuationen kein Minimum mehr ersichtlich. Der Anstieg von T_{\min} mit zunehmendem x ist ein weiteres Indiz dafür, dass in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ die sukzessive Dotierung von Germanium durch Silizium mit einer Erhöhung der Kon-

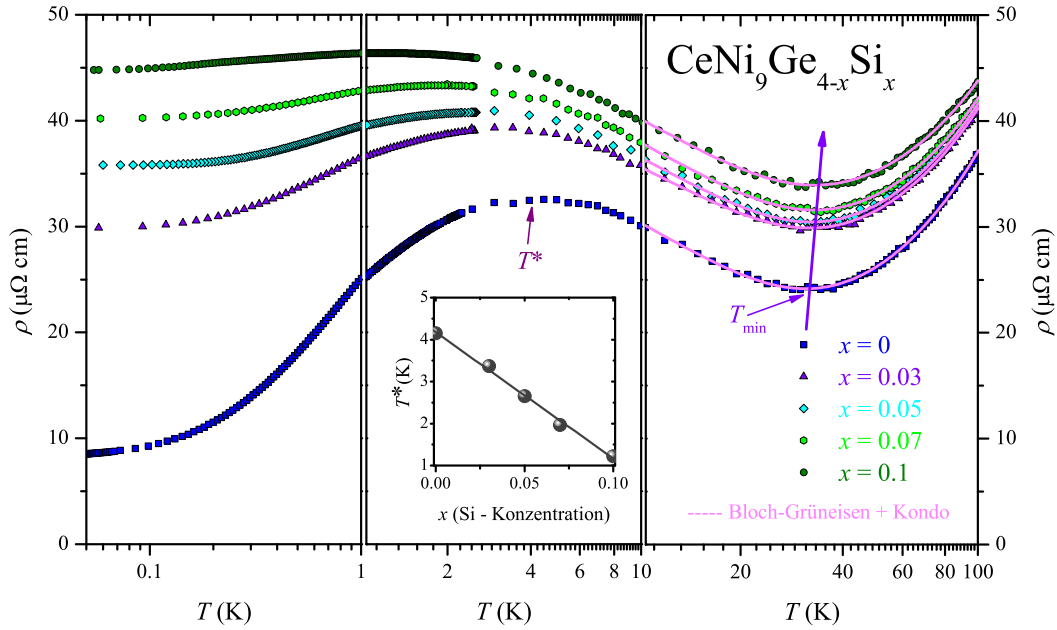


Abbildung 4.16.: Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ für geringe Siliziumkonzentrationen $0 \leq x \leq 0.1$. Die durchgezogenen Linien im Temperaturbereich zwischen 10 K und 100 K beschreiben eine Anpassung mittels des Bloch-Grüneisen Gesetzes und einem zusätzlichen vom Kondo-Effekt hervorgerufenen Anteil. Im Insert ist die Kohärenztemperatur T^* in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x aufgetragen.

do-Energie einhergeht.

Der Tieftemperaturbereich ($T < 10$ K) ist geprägt durch eine drastische Änderung des Restwiderstands ρ_0 sowie einer Verschiebung des Kohärenzmaximums T^* . ρ_0 steigt hierbei zunächst von etwa $8 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 0$ auf $59 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 2$ an, bevor er auf der siliziumreichen Seite wieder auf einen Wert von etwa $6 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 4$ abfällt. Das für die Verbindung CeNi_9Ge_4 beobachtete Kohärenzmaximum wird bereits bei geringster substitutionsbedingter Unordnung ($x = 0.1$) vollständig unterdrückt.

Um diese Sensibilität des „Quasi“-vierfach entarteten Grundzustands in CeNi_9Ge_4 genauer zu untersuchen, wurden auf der germaniumreichen Seite ($x \leq 0.1$) weitere Cerverbindungen synthetisiert und bezüglich ihres spezifischen elektrischen Widerstands charakterisiert. Die $\rho(T)$ -Ergebnisse für diese geringen Dotierungs-

grade sind in Abbildung 4.16 für $0.05 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$ aufgetragen. Hier zeigt sich deutlich, dass bereits geringste Siliziumkonzentrationen den Restwiderstand ρ_0 um einen Faktor fünf auf etwa $45 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 0.1$ erhöhen. Zusätzlich bewirkt diese induzierte Unordnung eine lineare Verschiebung von T^* von 4.2 K für CeNi_9Ge_4 zu 1.2 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.9}\text{Si}_{0.1}$ (siehe Insert in Abbildung 4.16). Diese zunehmende Unterdrückung des in CeNi_9Ge_4 beobachteten Kohärenzmaximums deutet auf starke Unordnungseffekte in diesem System hin.

Um Auswirkungen der Unordnung auf die niederenergetische KF-Aufspaltung ausschließen zu können, wurde die Konzentrationsabhängigkeit des Restwiderstands ρ_0 der beiden Substitutionsreihen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ verglichen. Diese ist in Abbildung 4.17 in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x dargestellt. Hierbei zeigen die Lanthanverbindungen eine Nordheim ähnliche Verteilung von ρ_0 mit einem maximalen Restwiderstand von $\rho_0 = 23.5 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 2$, wie sie für feste Lösungen zu erwarten ist [151, 44]. Dieser Wert wurde auf den entsprechenden Wert von $\text{CeNi}_9\text{Ge}_2\text{Si}_2$ normalisiert. Dagegen treten in den Cerlegierungen mit großem Germaniumgehalt starke Abweichungen von diesem Verhalten auf. Demzufolge zeichnet sich ein drastischer Anstieg von ρ_0 mit steigender Siliziumkonzentration x ($x \leq 0.5$) aus. Für steigende x -Werte, $x \geq 1$, ähnelt die ρ_0 -Abhängigkeit wieder dem Nordheim-Verhalten der entsprechenden Lanthanverbindungen.

Diese Ergebnisse ermöglichen es somit den kritischen Faktor der geometrischen Unordnung als Ursache für die ungewöhnliche KF-Aufspaltung in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ auszuschließen. Demzufolge scheint der Beweggrund für den asymmetrischen Anstieg von ρ_0 bei hohen Germaniumkonzentrationen anderen Ursprungs zu sein. Die plausibelste Erklärung für diese ungewöhnliche, starke Erhöhung in ρ_0 zwischen $x = 0$ und 0.5 scheint in einer anfänglichen Reduzierung der effektiven Spinrentartung der Cerionen und ihrer Auswirkungen auf KF- sowie Kohärenz-Effekte begründet zu liegen. Womöglich trägt ein Anstieg der Fluktuationen zu einer temperaturabhängigen Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit der unterschiedlichen KF-Niveaus und einer damit einhergehenden Erhöhung des Widerstandes

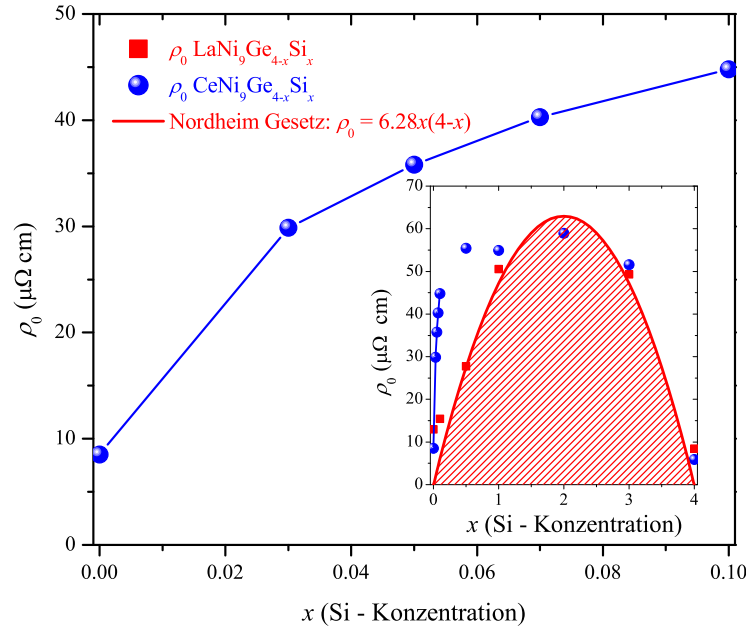


Abbildung 4.17.: Restwiderstand ρ_0 der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.1$) in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x . Im Insert ist ein Vergleich des Restwiderstandsverlaufs innerhalb der beiden pseudo-ternären Mischungsreihen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ (Kreise) und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ (Quadrate) gezeigt. Die schraffierte Fläche beschreibt die einer Nordheim-Kurve ähnliche Verteilung von ρ_0 innerhalb der Lanthanserie.

bei. Bekannt ist ein derartiger Mechanismus der maßgeblich die Transporteigenschaften der Kondo-Gitter beeinflusst allerdings bis heute nicht.

Am besten zugänglich wird dieser Sachverhalt bei Betrachtung des magnetischen Beitrags $\rho_{\text{mag}}(T)$ zum Widerstand. Dieser Beitrag, erweitert durch den konzentrationsabhängigen Restwiderstand ρ_0 , kann unter der Annahme, dass der phononische Anteil des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der unmagnetischen Lanthanverbindungen in guter Näherung dem der Cerproben entspricht, aus dem Gesamtwiderstand der Cer- basierten Verbindungen durch

$$\rho_{\text{mag}}(\text{Ce}) + \rho_0(\text{Ce}) = \rho(\text{Ce}) - \underbrace{(\rho(\text{La}) - \rho_0(\text{La}))}_{\rho_{\text{ph}}} \quad (4.4)$$

extrahiert werden [152]. Die somit beobachteten Temperaturabhängigkeiten von $\rho_{\text{mag}} + \rho_0$ der beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Si_4 sind in Ab-

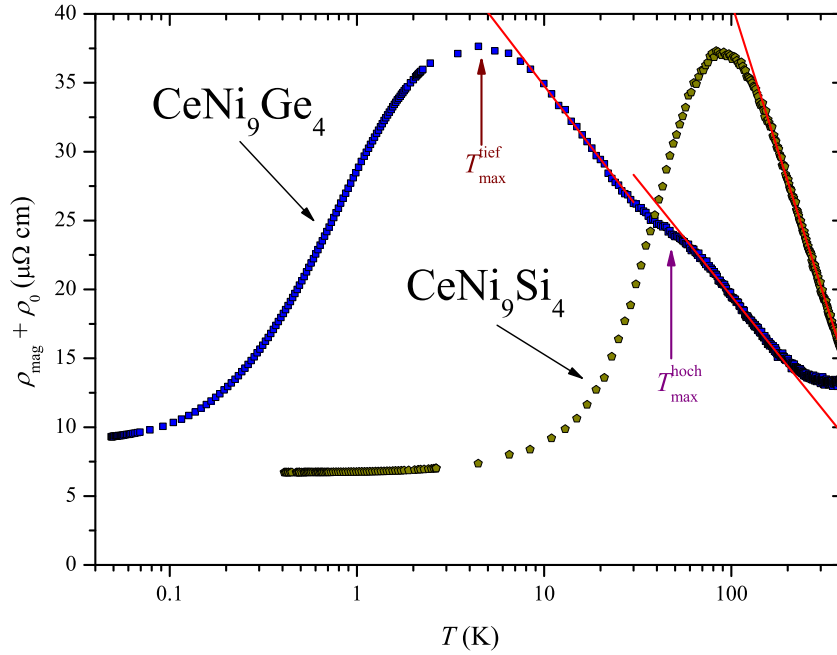


Abbildung 4.18.: Der magnetische Widerstandsbeitrag $\rho_{\text{mag}} + \rho_0$ der beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Si_4 halblogarithmisch über der Temperatur aufgetragen. Die durchgezogenen Linien beschreiben Anpassungen gemäß Gleichung 4.5.

bildung 4.18 dargestellt.

Für CeNi_9Ge_4 können in dieser Auftragung zwei unterschiedliche, negative logarithmische Bereiche zwischen 8 K und 30 K bzw. 60 K und 180 K beobachtet werden. Des Weiteren treten, in guter Übereinstimmung zu den ΔC -Daten (siehe Tabelle 4.5) zwei deutlich ausgeprägte Anomalien bei $T_{\text{max}}^{\text{tief}} \approx 4.5$ K bzw. $T_{\text{max}}^{\text{hoch}} \approx 42.5$ K auf. Die Ausbildung der charakteristischen logarithmischen Steigungen in $\rho_{\text{mag}}(T)$ führen Cornut und Coqblin auf die Kondo-Streuung der Leitungselektronen an lokalen magnetischen Momenten eines Systems zurück, dass sich durch starke Wechselwirkungen des Kristallfeldes auszeichnet [153, 154]. Somit kann für Temperaturen deutlich größer bzw. kleiner als die Temperatur eines bestimmten KF-Niveaus sowie für das vollbesetzte Multipllett eines Cerions eine logarithmische Temperaturabhängigkeit prognostiziert werden. Der magnetische Beitrag des Widerstands wird in diesem Modell als Summe aus einem Spin-Unordnungs-Anteil ρ_0^∞ und ei-

nem - $\ln T$ -Kondoterm

$$\rho_{\text{mag}}(T) = \rho_0^\infty - c_K \ln T \quad (4.5)$$

beschrieben [152]. Allerdings ist eine separate Beobachtung des Kondo-Effekts am Grundzustand sowie an thermisch besetzten KF-Niveaus nur möglich, wenn $\Delta_{1-3} \gg T_K$ [155]. Ist dieses Kriterium erfüllt und die Aufspaltungsenergie der unterschiedlichen KF-Niveaus groß genug sollten für ein tetragonales System - hierzu zählen auch die 1-9-4 Verbindungen - bis zu drei unterschiedliche - $\ln T$ -Bereiche identifiziert werden.

Tatsächlich werden aber für die Verbindung CeNi_9Ge_4 lediglich zwei, wie für kubische Systeme erwartete, logarithmische Abhängigkeiten beobachtet [156]. Dieser Sachverhalt legt nahe, dass zwei der drei Kramer-Dubletts des Cermultipletts mit einem Gesamtdrehimpuls $J = 5/2$ bei vergleichbaren Energien anzutreffen sind. Somit reflektiert das - $\ln T$ Verhalten in $\rho_{\text{mag}}(T)$ bei tiefen Temperaturen, in Analogie zur spezifischen Wärme, Kondo-Streuprozesse an dem niederenergetischen $\Gamma_7^{(2)}$ - $\Gamma_7^{(1)}$ - „Quasi“-Quartett ($\Delta_{1-2} \simeq 6 \text{ K}$) [32]. Der logarithmische Abfall oberhalb von 60 K bezieht sich auf den Kondo-Effekt für das gesamte KF-Multiplett und ist somit dem Γ_6 -Kramer-Dublett zuzuordnen ($\Delta_{1-3} \simeq 130 \text{ K}$) [32].

Für die ternäre Verbindung CeNi_9Si_4 kommt aufgrund der Umverteilung der konkurrierenden Wechselwirkungen lediglich eine deutlich ausgeprägte Anomalie bei $T_{\text{max}}^{\text{hoch}} \approx 84.5 \text{ K}$ zum Vorschein, an die sich oberhalb von 140 K ein - $\ln T$ -Bereich in $\rho_{\text{mag}}(T)$ anschließt. Die Ursache für ein derartiges Verhalten mit einem einzelnen Maximum bei einer Temperatur, die in etwa der Kondo-Energie dieser Verbindung entspricht [35], liegt in der gesamten Abschirmung des KF-Multipletts mit $J = 5/2$ durch die stark erhöhten Kondo-Fluktuationen begründet [139].

Diese detaillierten Untersuchungen zum Widerstandsverhalten bestätigen und unterstreichen die aus der magnetischen Entropie (siehe **Kapitel 4.3**) gewonnenen Erkenntnisse zum Wechselspiel zwischen Kondo-Effekt und KF-Aufspaltung in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$. Somit wird die These belegt, dass bereits bei geringster Siliziumdotierung der aus einem „Quasi“-Quartett bestehende ungewöhnliche Grundzustand

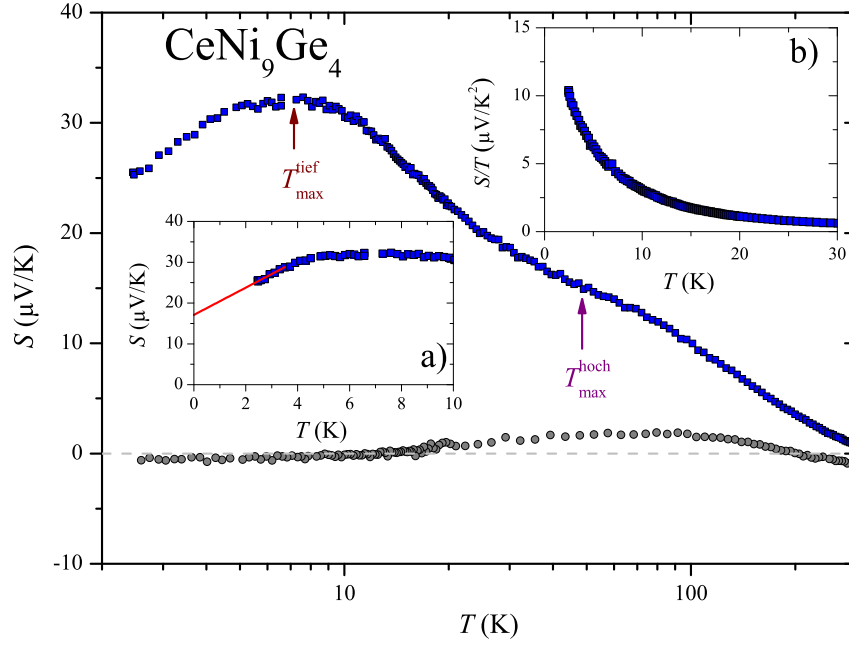


Abbildung 4.19.: Halblogarithmische Darstellung der Thermokraft $S(T)$ von CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 über einen Temperaturbereich von 2 K bis 300 K. Insert a) zeigt $S(T)$ von CeNi_9Ge_4 in einer linearen Auftragung für $T < 10$ K. Im Insert b) ist die Thermokraft von CeNi_9Ge_4 als $S(T)/T$ für $T < 30$ K abgebildet.

in CeNi_9Ge_4 aufbricht und sich zwei separate Kramer-Dubletts anordnen. Dieser Sachverhalt soll im folgenden anhand von Thermokraftexperimenten untermauert werden.

4.5. Thermokraft

In Abbildung 4.19 ist die Thermokraft $S(T)$ der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 sowie ihrer Lanthanhomologen LaNi_9Ge_4 semilogarithmisch über der Temperatur ($2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) aufgetragen. Unterhalb von 300 K zeigt die Thermokraft von LaNi_9Ge_4 mit $|S(T)|$ -Werten kleiner $2 \mu\text{V/K}$ eine nur geringe Temperaturabhängigkeit, wie sie für klassische, unmagnetische Metalle beobachtet wird [157].

$S(T)$ von CeNi_9Ge_4 weist dagegen über den gesamten Temperaturbereich stark erhöhte positive Werte auf (siehe Abbildung 4.19). Wie für Cerverbindungen mit vernachlässigbarer RKKY-Wechselwirkung erwartet, treten zwei ausgeprägte An-

omalien bei T_{\max}^{tief} und T_{\max}^{hoch} auf, die den relevanten Energieskalen in CeNi_9Ge_4 zugesprochen werden können [158]. Auf ein breites Maximum bei $T_{\max}^{\text{tief}} \approx 6.8 \text{ K}$ mit einer Intensität von $S_{\max}^{\text{tief}} \approx 32 \mu\text{V/K}$ folgt zu hohen Temperaturen eine Schulter ($T_{\max}^{\text{hoch}} \approx 45 \text{ K}$) eines zweiten Maximums S_{\max}^{hoch} mit einem Maximalwert von etwa $16 \mu\text{V/K}$. Hierbei stimmen die Temperaturen beider Anomalien in $S(T)$ gut mit der Position der Maxima im magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme ΔC bzw. des Widerstands ρ_{mag} von CeNi_9Ge_4 überein. Während das höherliegende Maximum T_{\max}^{hoch} einer Schottky-ähnlichen Anomalie in ΔC entspricht, lässt sich auch in dieser Messgröße das tiefliegende Maximum T_{\max}^{tief} auf die Überlagerung eines Kondo-Beitrags mit einer niederenergetischen KF-Aufspaltung zurückführen.

Eine genauere Betrachtung der Tieftemperaturthermokraft von CeNi_9Ge_4 erfolgt mit Hilfe der beiden Inserts a) und b) in Abbildung 4.19. Eine lineare Extrapolation von $S(T)$ für Temperaturen unterhalb von 3.5 K zeigt, dass in der Verbindung CeNi_9Ge_4 $S(T)$ für $T \rightarrow 0 \text{ K}$ nicht, wie bei klassischen Metallen typisch, ein Wert von Null angestrebt wird. Stattdessen tritt zu tiefen Temperaturen weiterhin inkohärente Streuung auf [159]. Diese Abweichung vom herkömmlichen, metallischen Verhalten wird durch eine $S(T)/T$ -Auftragung für $T \leq 30 \text{ K}$ (siehe Insert b) in Abbildung 4.19) bestätigt. Man erkennt deutlich eine starke Divergenz der $S(T)/T$ -Daten mit sinkender Temperatur analog zum Sommerfeld-Koeffizienten γ .

Im Hinblick auf das Wechselspiel zwischen Kondo-Effekt und KF-Aufspaltung zeigt $S(T)$ von CeNi_9Si_4 eine drastische Änderung der relevanten Energieskalen. Dies wird durch das Auftreten einer einzelnen Anomalie mit einer maximalen Intensität von $S_{\max}^{\text{hoch}} \approx 50 \mu\text{V/K}$ bei $T_{\max}^{\text{hoch}} \approx 47 \text{ K}$ in der halblogarithmischen Auftragung von S über T in Abbildung 4.20 verdeutlicht. Diese Temperatur kongruiert mit der Temperatur der Anomalien in $\chi(T)$ ($T_{\max} \approx 39 \text{ K}$) sowie $\Delta C(T)$ ($T_{\max} \approx 44 \text{ K}$) (siehe **Kapitel 4.2** und **4.3**). Somit bildet sich auch in $S(T)$ für CeNi_9Si_4 ein einzelnes markantes Maximum aus, das auf eine Überlagerung von Kondo- und KF-Effekten zurückzuführen ist und der gesamten Abschirmung des $J = 5/2$ -Multipletts entspringt.

Diese These wird durch einen Vergleich der $S(T)$ -Daten von CeNi_9Si_4 mit ver-

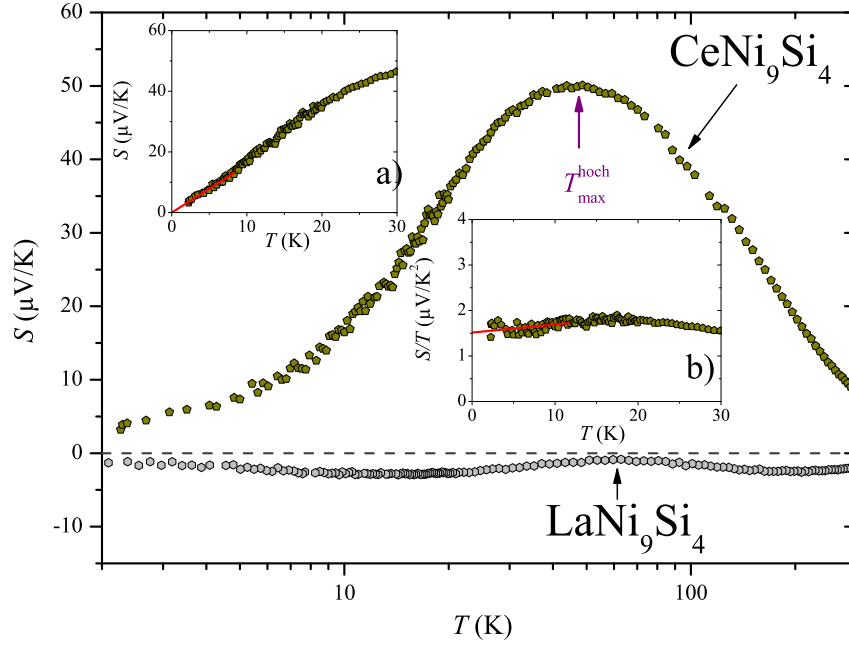


Abbildung 4.20.: Halblogarithmische Darstellung der Thermokraft $S(T)$ von CeNi_9Si_4 und LaNi_9Si_4 über einen Temperaturbereich von 2 K bis 300 K. Insert a) zeigt $S(T)$ von CeNi_9Si_4 in einer linearen Auftragung für $T < 30$ K. Im Insert b) ist die Thermokraft von CeNi_9Si_4 als $S(T)/T$ für $T < 30$ K abgebildet.

wandten Cerverbindungen, die ebenfalls eine hohe effektive Spin-Entartung ($\mathfrak{N} = 6$) aufweisen, bekräftigt. So ist beispielsweise $S(T)$ der paramagnetischen, ternären Verbindung CeTiGe durch eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit mit einer einzelnen, breiten Anomalie mit $S_{\text{max}} \approx 60 \mu\text{V/K}$ bei einer Temperatur von $T_{\text{max}} \approx 17$ K geprägt [140]. In dieser Verbindung lässt sich sowohl die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ als auch der magnetische Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ mit Hilfe des CS-Modells für einen Gesamtdrehimpuls von $J = 5/2$ und einer Kondo-Temperatur $T_K = 55$ K beschreiben [140]. Die Analogie stark erhöhter Werte in der Thermokraft bestätigt die theoretische Annahme, dass mit steigender effektiver Entartung des Grundzustands \mathfrak{N} die maximale Intensität S_{max} anwächst [160, 161]. Im Insert a) in Abbildung 4.20 zeigt die Extrapolation der $S(T)$ -Daten der Verbindung CeNi_9Si_4 unterhalb von 9 K eine linear mit der Temperatur verschwindende Thermokraft wie für FF-Systeme erwartet [162]. Vergleichbar zum Kadowaki-Woods-Verhältnis [107] bzw. Sommerfeld-Wilson-Verhältnis [101] bildet die Ther-

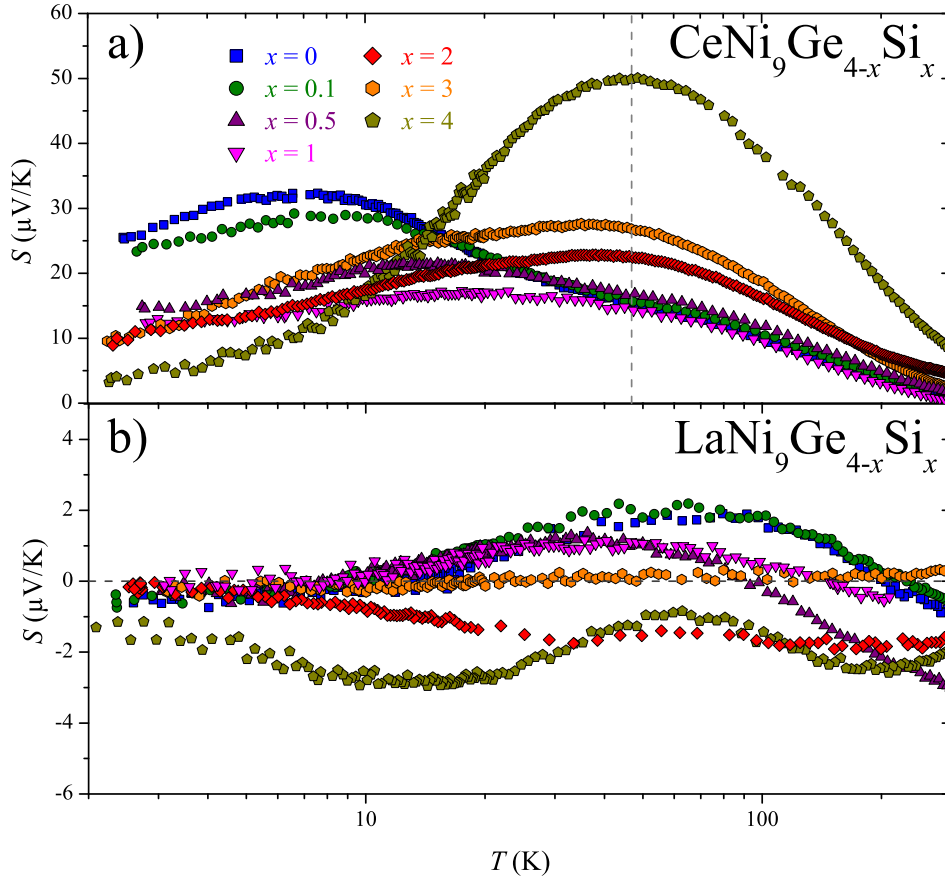


Abbildung 4.21.: Vergleich der Thermokraft $S(T)$ der beiden pseudo-ternären Mischungsreihen a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und b) $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) in semilogarithmischer Auftragung für Temperaturen zwischen 2 K und 300 K.

Thermokraft S/T gemeinsam mit dem Sommerfeld-Koeffizienten γ der spezifischen Wärme ein universales Verhältnis, das die stark erhöhten, effektiven Massen in Kondo-Systemen außer Acht lässt. In diesem Verhältnis

$$q = S/T \cdot N_{\text{Av}} \cdot e/\gamma \approx 1 \quad (4.6)$$

sind S/T und γ lediglich über die Avogadro-Zahl N_{Av} und die elektrische Ladung e miteinander verknüpft [163]. Für die ternäre Verbindung CeNi_9Si_4 nimmt dieses Verhältnis bei 2 K einen Wert von $q = +0.82$ an und entspricht damit gut einem für Cerverbindungen erwarteten Wert $q = +1$. Dieses empirische Gesetz zeigt, dass der Zusammenhang zwischen $S(T)$ und $C(T)$ nicht nur in den Temperaturen ihrer

4. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ | $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ (K) | $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ (K) | S_{max} ($\mu\text{V}/\text{K}$) |
|---|------------------------------------|------------------------------------|---|
| $x = 0$ | 45.4 | 6.8 | 32.4 |
| $x = 0.1$ | 46.7 | 7.8 | 28.8 |
| $x = 0.5$ | 47.9 | 14.2 | 21.5 |
| $x = 1$ | 47.3 | 19.1 | 17.0 |
| $x = 2$ | 38.8 | - | 22.9 |
| $x = 3$ | 38.3 | - | 27.5 |
| $x = 4$ | 47.4 | - | 50.3 |

Tabelle 4.6.: Auflistung der aus der Thermokraft $S(T)$ ermittelten Werte für die Position der Anomalien $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ und $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ sowie die Intensität des globalen Maximums S_{max} für die Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$).

Anomalien, sondern auch quantitativ bei der Betrachtung der Tieftemperaturdaten erfolgt [164].

In Abbildung 4.21 ist die Thermokraft $S(T)$ der pseudo-ternären Mischungsreihen a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) und b) $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) semilogarithmisch über einen Temperaturbereich von 2 K bis 300 K aufgetragen. Vergleichbar zu $S(T)$ der beiden ternären Verbindungen LaNi_9Ge_4 und LaNi_9Si_4 weisen sämtliche Lanthanverbindungen dieses Systems nur geringfügige Temperaturabhängigkeiten unterhalb von 300 K auf.

Dagegen bewirkt die sukzessive Substitution von Germanium durch Silizium innerhalb des Cersystems signifikante Änderungen. Während die Temperatur des Hochtemperaturmaximums $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd konstant bei 45 K anzutreffen ist verschiebt die Tieftemperaturanomalie $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ mit steigender Siliziumkonzentration kontinuierlich von $T_{\text{max}}^{\text{tief}} \approx 6.8$ K für CeNi_9Ge_4 zu $T_{\text{max}}^{\text{tief}} \approx 19.1$ K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ (siehe Tabelle 4.6). Mit steigender Siliziumkonzentration ($x > 1$) kommt es zu einer Überlagerung der beiden Anomalien und ihre Positionen können aufgrund ihrer vergleichbaren Energien nicht mehr unterschieden werden. Diese drastische Änderung der Balance zwischen Kondo-Energie und KF-Aufspaltung geht mit einer ersichtlichen Änderung der Intensität der Maxima einher. Zunächst nimmt die Intensität des globalen Maximums von $S_{\text{max}} \approx 32 \mu\text{V}/\text{K}$ für CeNi_9Ge_4 auf $17 \mu\text{V}/\text{K}$ für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ ab. Anschließend erfolgt ein Anstieg der

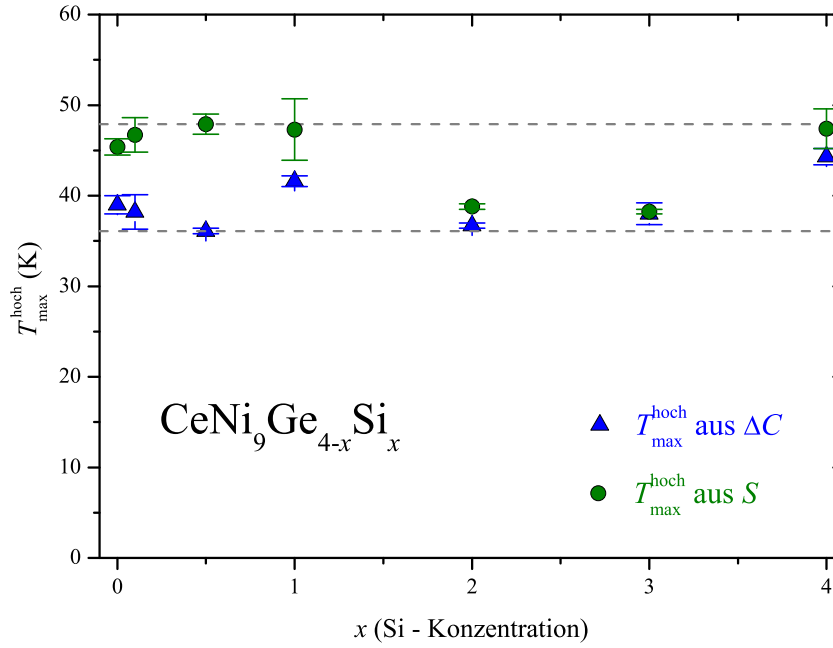


Abbildung 4.22.: Konzentrationsabhängigkeit der in $S(T)$ von $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) auftretenden Hochtemperaturmaxima T_{\max}^{hoch} . Zum Vergleich sind T_{\max}^{hoch} aus dem magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ aufgetragen (siehe **Kapitel 4.3**). Die Fehlerbalken repräsentieren die Unsicherheiten bei der Kurvenanpassung.

Intensität der Anomalie auf einen Wert von etwa $50 \mu\text{V/K}$ für CeNi_9Si_4 . Diese signifikanten Intensitätsunterschiede in $S(T)$ von $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ sind ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die isoelektronische Substitution von Germanium durch Silizium die Hierarchie der konkurrierenden Wechselwirkungen beträchtlich beeinflusst.

Um im Folgenden die konzentrationsabhängige Änderung der Positionen der $S(T)$ -Anomalien der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) im Detail untersuchen zu können, lässt sich auch in der Thermokraft der Beitrag der $4f$ -Orbitale mit Hilfe des Gorter-Nordheim-Gesetzes separieren [165]. Sämtliche Beiträge zur Thermokraft die nicht durch Streuung an den f -Orbitalen zustande kommen wurden anhand der nahezu temperaturunabhängigen $S(T)$ -Daten der unmagnetischen Lanthanhomologen abgedeckt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass zusätzliche Beiträge zur Thermokraft in Kondo-Systemen weder die Position der Maxima

noch ihre Intensitäten beeinflussen [166]. Die im weiteren Verlauf durchgeführten Analysen bzgl. der Thermokraft erfolgten somit an den unbehandelten $S(T)$ -Daten der Cerverbindungen. Zur Bestimmung der Temperaturen an denen Anomalien auftreten ($T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ und $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$), sowie ihrer Standardabweichungen ($\Delta T_{\text{max}}^{\text{tief}}$) werden die unterschiedlichen Maxima mit einer logarithmischen Normalverteilung angepasst. Die aus dieser Anpassung gewonnenen Positionen für das Maximum $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ sind für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) in Abbildung 4.22 in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x aufgetragen und in Tabelle 4.6 aufgelistet. Zusätzlich zeigt diese Abbildung einen Vergleich mit den Temperaturen $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ der Schottky-ähnlichen Anomalie im magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme ΔC . Über den gesamten Mischungsbereich ($0 \leq x \leq 4$) zeigt sich für $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ sowohl in $S(T)$ als auch in $\Delta C(T)$ eine nur geringe Konzentrationsabhängigkeit. Während $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ in ΔC Werte zwischen 36.1 K und 44.3 K annimmt, werden für die $S(T)$ -Anpassungen Werte zwischen 38.3 K und 47.9 K erreicht. Da $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ in $S(T)$ über

$$k_B \cdot T_{\text{max}}^{\text{hoch}} = (0.3...0.6) \cdot \Delta_{1-3} \quad (4.7)$$

mit Δ_{1-3} verknüpft ist, ergeben sich Rückschlüsse über die KF-Aufspaltung des gesamten Ce^{3+} -Multipletts [167]. Das nahezu konzentrationsunabhängige Verhalten von $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ legt nahe, dass sich Δ_{1-3} in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ nicht oder nur geringfügig ändert. Somit ergibt sich für die gesamte Mischungsreihe, unter Berücksichtigung der Unschärfe aus Gleichung 4.7, eine gesamte KF-Aufspaltung des Ce^{3+} -Multipletts Δ_{1-3} von 63 K - 160 K in guter Übereinstimmung mit Suszeptibilitätsmessungen an einem CeNi_9Ge_4 -Einkristall [32].

In Abbildung 4.23 ist die Position des tiefliegenden Maximums $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ aus $S(T)$ und $\Delta C(T)$ über der Siliziumkonzentration x aufgetragen. Es zeigt sich sowohl für $S(T)$ als auch für $\Delta C(T)$ unterhalb einer kritischen Konzentration von $x \leq 1$ eine deutlich ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit. Aufgrund des Verschmelzens der beiden Anomalien mit steigender Siliziumkonzentrationen kann $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ für $x > 1$ nicht mehr bestimmt werden. Für gewöhnlich hängen $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ und T_K in Kondo-Systemen über

$$T_{\text{max}}^{\text{tief}} = T_K \quad (4.8)$$

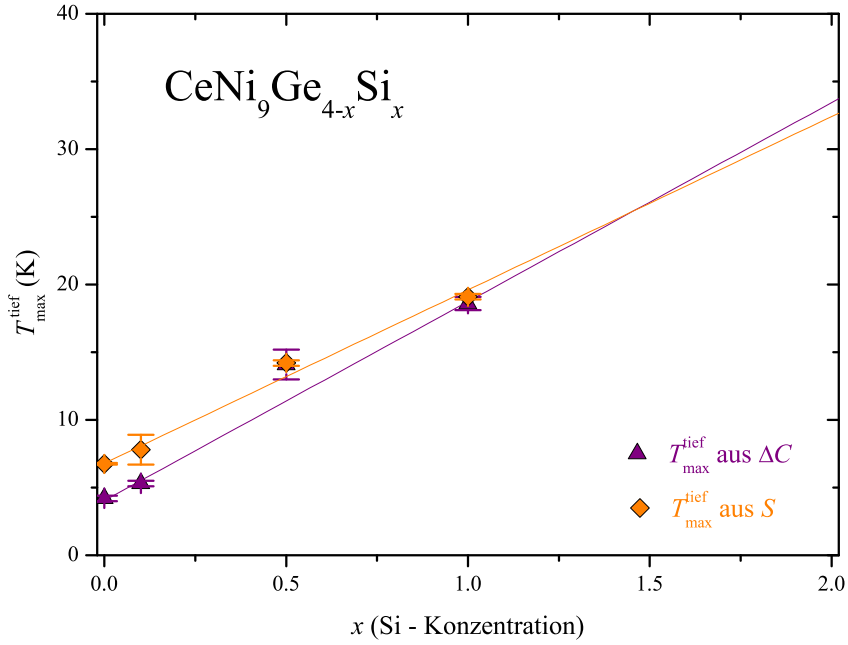


Abbildung 4.23.: Vergleich der niederenergetischen Maxima T_{\max}^{tief} zwischen $S(T)$ und $\Delta C(T)$ (für letztere siehe **Kapitel 4.3**). Bei der Kurvenanpassung auftretende Unsicherheiten sind durch Fehlerbalken gekennzeichnet.

zusammen [167]. Wie bereits an CeNi_9Ge_4 -Messungen gezeigt entsteht in diesem System das tiefliegende Maximum durch eine Überlagerung von Kondo-Effekt und der Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts, die bei vergleichbaren Energien koexistieren und kann somit nicht einfach einem der beiden Effekte zugeordnet werden. Werden die Germaniumatome sukzessive durch Silizium ersetzt, lässt sich sowohl in $S(T)$ als auch in $\Delta C(T)$ ein linearer Anstieg von T_{\max}^{tief} beobachten. Dabei steigt T_{\max}^{tief} in $S(T)$ von 6.8 K für CeNi_9Ge_4 auf 19.1 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ an. In $\Delta C(T)$ lässt sich für T_{\max}^{tief} eine vergleichbare Konzentrationsabhängigkeit mit einem Anstieg von 4.2 K für CeNi_9Ge_4 auf 18.6 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ beobachten.

Das beobachtete Verschmelzen von T_{\max}^{tief} und T_{\max}^{hoch} für $x > 1$ mündet schließlich für die ternäre Verbindung CeNi_9Si_4 in der bereits in Abbildung 4.20 beschriebenen breiten Anomalie bei ca. 47 K. Da sich diese Verbindung mit ihrer hohen Kondo-Energie nahe dem zwischenvalenten Bereich im Doniach-Bild [62] befin-

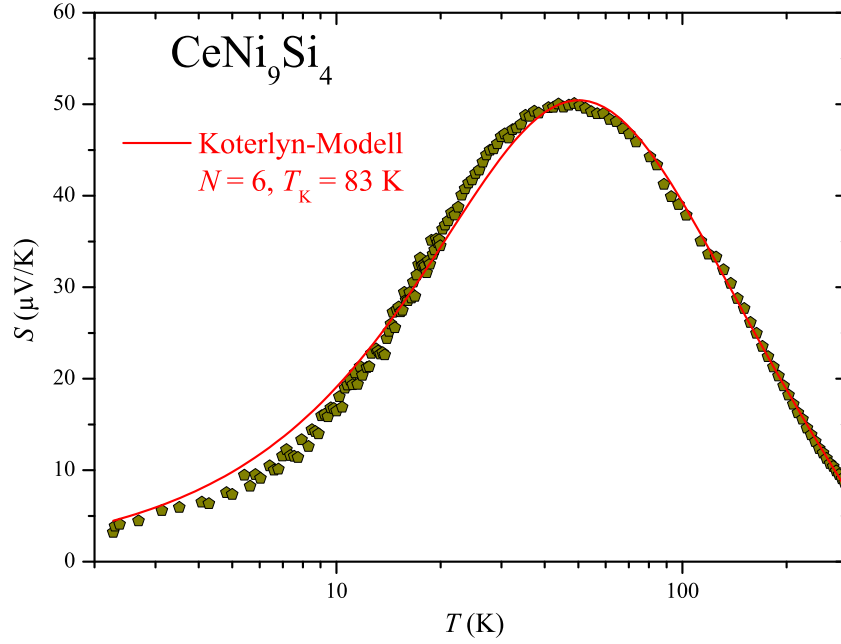


Abbildung 4.24.: Anpassung der Thermokraft $S(T)$ der ternären Verbindung CeNi_9Si_4 mit Hilfe des Koterlyn-Modells [168, 169].

det erfolgt eine theoretische Anpassung von $S(T)$ anhand des semiphenomenologischen Koterlyn-Modells [168, 169] (siehe Abbildung 4.24). Dieses Modell ermöglicht die Beschreibung der Thermokraft für Cerverbindungen mit starker, effektiver Spinentartung ($\mathfrak{N}=6$). Es wird davon ausgegangen, dass der von den $4f$ -Elektronen hervorgerufene Beitrag zur Thermokraft S_f durch Streuung von Elektronen aus einem breiten $s(d)$ -Leitungsband an Elektronen aus einem schmalen f -Band mit Form einer Lorentz-Verteilung verursacht wird [170]. Für die Beschreibung des f -Elektronen-Beitrags liefert das Koterlyn-Modell folgenden Zusammenhang:

$$S_f = A \cdot \frac{2}{3} \cdot \pi^2 \cdot \frac{k_B}{|e|} \cdot \frac{T \cdot T_K}{(\pi^2/3) \cdot T^2 + (1 + \pi^2/\mathfrak{N}^2) \cdot T_K^2} + a \cdot T \quad (4.9)$$

Hierbei gehen neben der Kreiszahl π , der Boltzmann-Konstanten k_B und der Elementarladung e lediglich die beiden Temperaturen T und T_K sowie die effektive Spinentartung des Grundzustands \mathfrak{N} in die Anpassung von S_f ein. Für eine Beschreibung der $S(T)$ -Daten der ternären Verbindung CeNi_9Si_4 mit Hilfe dieses Modells, wurde entsprechend der Informationen aus den magnetischen bzw. thermo-

dynamischen Eigenschaften, die effektive Entartung auf $\mathfrak{N}=6$ festgesetzt. Die für CeNi_9Si_4 ermittelten Parameter belaufen sich auf: $A=0.38$, $a=-0.03 \mu\text{V}/\text{K}^2$ und $T_K=83 \text{ K}$. Dieser stark erhöhte Wert der Kondo-Energie stimmt gut mit dem kürzlich aus einer Anpassung der Thermokraft nach einem Modell von Cox und Grewe [44] ermittelten Wert von $T_K \approx 80 \text{ K}$ überein [35]. Somit ist die konzentrationsabhängige Änderung von $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ mit steigender Siliziumkonzentration in jedem Fall einem Anstieg von T_K zuzuordnen.

4.6. Inelastische Neutronenstreuung

Der konzentrationsabhängige Anstieg von T_K konnte bislang lediglich auf Grundlage makroskopischer Messgrößen beobachtet werden. Im Folgenden soll dieses Verhalten für zwei ausgewählte Proben mit Hilfe inelastischer Neutronenstreuung (INS) untermauert werden. Um den magnetischen Anteil des dynamischen Strukturfaktors $\mathbf{S}(Q, \omega)$ der beiden Cerverbindungen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.9}\text{Si}_{0.1}$ und $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ zu erzielen, wurde von den Cerspektren das jeweilige Lanthanreferenzspektrum abgezogen. Da sowohl der kohärente als auch der inkohärente Querschnitt bei der Verbindungen sehr gut übereinstimmt, repräsentieren die Lanthandaten den Phononen- und Untergrundanteil des Cerspektrums. Der resultierende, dynamische Strukturfaktor $\mathbf{S}(Q, \omega)$ ist somit im Wesentlichen unabhängig von Q , was kürzlich veröffentlichte Daten an der Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 bestätigen [32, 100]. Demzufolge wurde für eine Analyse der quasielastischen Linienform über den gesamten Q -Bereich integriert. Dies liefert $S(\omega)$, wie in den Abbildungen 4.25 a) und b) graphisch dargestellt. Der dynamische Strukturfaktor $S(\omega, T)$ ist über

$$S(\omega, T) = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})^{-1} \chi''(\omega, T) \quad (4.10)$$

mit dem Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität $\chi''(\omega, T)$ verknüpft. Die experimentellen Ergebnisse für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.9}\text{Si}_{0.1}$ und $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ können anhand eines Relaxationsansatzes für das Streugesetz beschrieben werden [16]. Dieser setzt sich aus einer einfachen Lorentz-Funktion und einer Bose-Verteilung zusammen

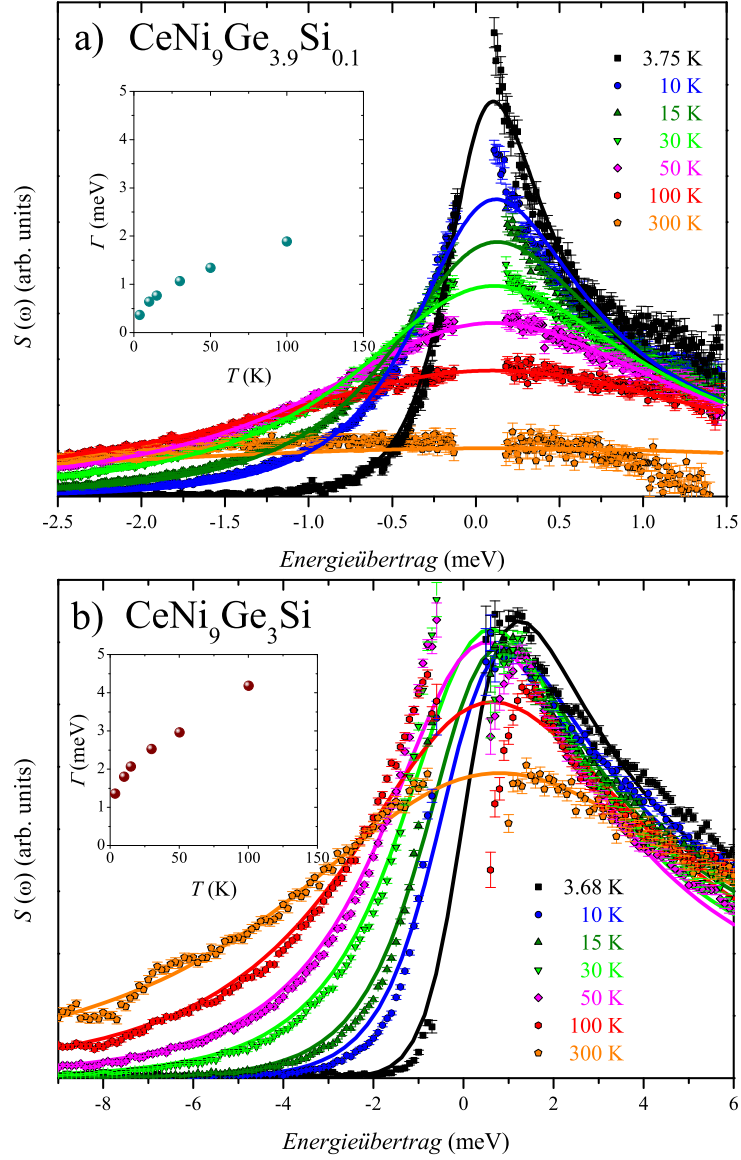


Abbildung 4.25.: Quasielastische Streufunktionen $S(\omega)$ zweier auserwählter Verbindungen a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.9}\text{Si}_{0.1}$ und b) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ für Temperaturen zwischen 3.5 K und 300 K. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Anpassungen basierend auf einem für das Streugesetz geltenden Relaxationsansatz (siehe Text). In den Inserts ist die Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Halbwertsbreite Γ gezeigt.

und ist gegeben durch

$$\chi''(\omega, T) = \omega \Gamma(T) \frac{\chi_0(T)}{\omega^2 + \Gamma^2(T)}. \quad (4.11)$$

Hierbei beschreibt Γ die von Q unabhängige Relaxationsrate, die in Relation zur Breite der quasielastischen Linie steht und $\chi_0(T)$ die statische Suszeptibilität. Die entsprechenden Anpassungen von $S(\omega)$ sind in den Abbildungen 4.25 a) und b) als durchgezogene Linien signalisiert. Die Relaxationsraten $\Gamma(T)$ sind in den jeweiligen Inserts in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Für beide Verbindungen weist $\Gamma(T)$ unterhalb von $T \sim 50$ K signifikante Abweichungen von einem linearen Korringa-Verhalten ($\Gamma(T) \propto (T - T_K)$) auf [171]. Ein ähnliches Verhalten konnte unlängst für die ternäre Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 [32], sowie für substituierte Verbindungen des Systems $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [29] beobachtet werden. Der Übergang einer linearen Temperaturabhängigkeit oberhalb von 50 K ($\Gamma(T) \propto (T - T_K^{\text{hoch}})$) zu einem nahezu linearen Verhalten unterhalb von 15 K ($\Gamma(T) \propto (T - T_K^{\text{tief}})$) resultiert durch eine Änderung des effektiven Entartungsgrades durch thermische Population des Γ_6 -Doublets. Diese These wird durch die Tatsache gestützt, dass die Kondo-Energien für tiefe (T_K^{tief}) bzw. hohe Temperaturen (T_K^{hoch}) über

$$(k_B T_K^{\text{hoch}})^{M+m} = (k_B T_K^{\text{tief}})^M \Delta_{1-3}^m \quad (4.12)$$

miteinander verknüpft sind [172]. Während M die Multiplizität des Grundzustands widerspiegelt, charakterisieren m und Δ_{1-3} Multiplizität und Energie des angeregten Γ_6 -Doublets.

Eine Extrapolation der Linienbreiten $\Gamma(T)$ für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.9}\text{Si}_{0.1}$ und $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ führt zu endlichen $\Gamma(T)$ -Werten, wenn $T \rightarrow 0$ K. Diese Werte liefern eine grobe Abschätzung der Hybridisierung in korrelierten Cerverbindungen und sind ein direktes Maß für die Kondo-Energie T_K^{tief} . Aus den $\Gamma(0)$ -Werten von 0.35 meV und 1.1 meV lassen sich für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.9}\text{Si}_{0.1}$ und $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ Kondo-Temperaturen von etwa 4 K bzw. 13 K ermitteln und unterstützen somit auch auf mikroskopischer Ebene die Abschätzungen bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Kondo-Energie in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$.

4.7. Diskussion und Schlussfolgerung

Für die pseudo-ternäre Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) konnte mit Hilfe makroskopischer als auch mikroskopischer Messmethoden ein kontinuierlicher Anstieg der Kondo-Temperatur T_K mit zunehmender Siliziumkonzentration beobachtet werden. Diese Beobachtung entspricht den Erwartungen des Doniach-Bildes für eine sukzessive Substitution von Germanium durch Silizium und eine damit hervorgerufene Abnahme des Einheitszellenvolumens [136, 137].

Untersuchungen zur magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ sowie ein außergewöhnlich starkes Anwachsen des Restwiderstands ρ_0 auf der germaniumreichen Seite der Mischungsreihe belegen, dass der Anstieg in T_K mit einer Änderung der effektiven Spinrentartung \mathfrak{N} einhergeht. Diese scheint allerdings nicht monoton von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 6$ für CeNi_9Si_4 anzusteigen. Stattdessen lassen die Ergebnisse eine einsetzende Reduktion von \mathfrak{N} im Bereich geringer Siliziumkonzentrationen ($x < 0.5$) vermuten.

Anhand präziser Messungen der Thermokraft $S(T)$ lässt sich dieses Indiz bekräftigen. Der durch Kondo-Streuung hervorgerufene Beitrag zur Thermokraft steht in enger Beziehung zur magnetischen Entropie der Quasiteilchen [164]. Somit liefert die Intensität des globalen $S(T)$ -Maximums einen Anhaltspunkt bzgl. der zugrunde liegenden Multiplizität des Grundzustands der jeweiligen Verbindung. In Abbildung 4.26 ist die Intensität dieser Anomalie in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, wie S_{max} zunächst von $S_{\text{max}} \approx 32 \mu\text{V/K}$ für CeNi_9Ge_4 auf etwa $17 \mu\text{V/K}$ für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Si}$ abnimmt, bevor sie mit steigender Siliziumkonzentration auf einen Wert von ca. $50 \mu\text{V/K}$ für CeNi_9Si_4 ansteigt. Für die beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Si_4 ergibt sich somit ein Verhältnis ihrer S_{max} -Werte nahe $2/3$, wie es für einfache $SU(4)$ - bzw. $SU(6)$ Anderson-Modelle erwartet wird. Zusätzlich lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft der Verbindung CeNi_9Si_4 erfolgreich anhand des Koterlyn-Modells [169] mit $T_K = 83 \text{ K}$ und $\mathfrak{N} = 6$ beschreiben (siehe Abbildung 4.24). Aus diesem Grund wurde im Folgenden $S_{\text{max}}(\text{CeNi}_9\text{Si}_4)$ als Kalibrierungs-

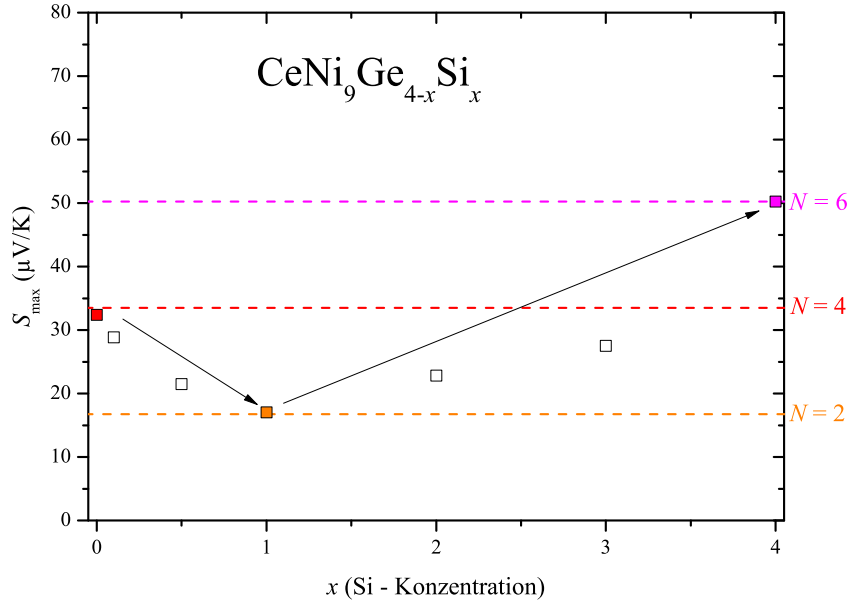


Abbildung 4.26.: Konzentrationsabhängigkeit der Intensität des globalen $S(T)$ -Maximums der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Die gestrichelten Linien kennzeichnen die auf einen Wert von $\mathfrak{N}=6$ für die Verbindung CeNi_9Si_4 normierten Höhen des globalen Maximums für die jeweiligen effektiven Spinentartungen für ein ($\mathfrak{N}=2$) bzw. zwei ($\mathfrak{N}=4$) Dubletts.

faktor gewählt. Anhand der Verknüpfung zwischen der Thermokraft S_{\max} und der effektiven Spinentartung des Grundzustands \mathfrak{N} über

$$S_{\max}(\mathfrak{N}) = \mathfrak{N}/2 S_{\max}(\mathfrak{N} = 2) \quad (4.13)$$

lässt sich die effektive Spinentartung der Verbindungen über den gesamten Konzentrationsbereich bestimmen [160, 161].

Diese Kalkulation bestätigt den Verdacht, dass innerhalb der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) tatsächlich kein kontinuierliches Ansteigen der Grundzustandsentartung beobachtet werden kann. Stattdessen untermauern die Ergebnisse in Abbildung 4.26 die aufgestellte These einer einsetzenden Reduzierung von \mathfrak{N} für $x \leq 1$. Im Anschluss daran erfolgt der erwartete Anstieg von \mathfrak{N} hin zu einem sechsfach entarteten Grundzustand in CeNi_9Si_4 . Dieser durch die Entwicklung der Thermokraft kenntlich gemachte Verlauf liefert vergleichbare Ergebnisse zu den Auswertungen der magnetischen Entropie in Abbildung 4.12.

Für weitere Untersuchungen bzgl. der Änderung der effektiven Grundzustandsentartung in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ wurde der magnetische Anteil zur spezifischen Wärme ΔC für Verbindungen mit $x > 2$ quantitativ analysiert. Hierfür bediente man sich der Lösungen des Coqblin-Schrieffer-Modells (CS) [106] nach Rajan [72]. Obwohl es sich bei diesem theoretischen Modell um ein Modell für einzelne Störstellen handelt, ermöglicht es die experimentellen Ergebnisse aus spezifischer Wärme und magnetischer Suszeptibilität konzentrierter Kondo-Systeme als auch Kondo-Gitter bis hin zu hohen Temperaturen erfolgreich wiederzugeben. Die Grundlage des CS-Modells liegt in der Wechselwirkung zwischen einer lokalen magnetischen Störstelle mit Gesamtdrehimpuls J und den Leitungselektronen des metallischen Wirtsgitters. Zur Lösung des CS-Hamiltonian verwendete Rajan einen Bethe-Ansatz. Dieser liefert für die freie Energie der magnetischen Momente F_{imp} unter der Bedingung $T, H \ll T_0$ folgende Lösung [72]

$$F_{\text{imp}} = -\frac{(\mathfrak{N} - 1)\pi RT^2}{12T_0} - \frac{(\mathfrak{N}^2 - 1)\mu^2 H^2}{48RT_0} \quad (4.14)$$

Hierbei beschreibt \mathfrak{N} die Grundzustandsentartung des Gesamtdrehimpulses J und T_0 eine charakteristische Temperatur die sich proportional zur Kondo-Temperatur T_K verhält. Für $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ergibt sich für die spezifische Wärme bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes H folgender Grenzwert

$$C(T \rightarrow 0 \text{ K})/T = \frac{(\mathfrak{N} - 1)\pi RT}{6T_0} \quad (4.15)$$

Dieser Ausdruck für die spezifische Wärme offenbart einen wesentlichen Unterschied zu den vereinfachten Modellen nach Desgranges und Schotte [141] bzw. Andrei *et al.* [142] (siehe Gleichung 4.1 und 4.2). Die Modellrechnungen des CS-Modells belegen, dass der Beitrag zur spezifischen Wärme nicht allein von T_0 und somit auch T_K abhängt. Stattdessen repräsentiert die Entartung \mathfrak{N} einen weiteren Parameter der die spezifische Wärme maßgeblich beeinflusst. Zwischen den beiden Temperaturen T_0 und T_K besteht für sämtliche Bahndrehimpulse eine allgemeingültige Relation, über die sogenannte Wilson-Zahl W_J :

$$T_K = W_J T_0 \quad (4.16)$$

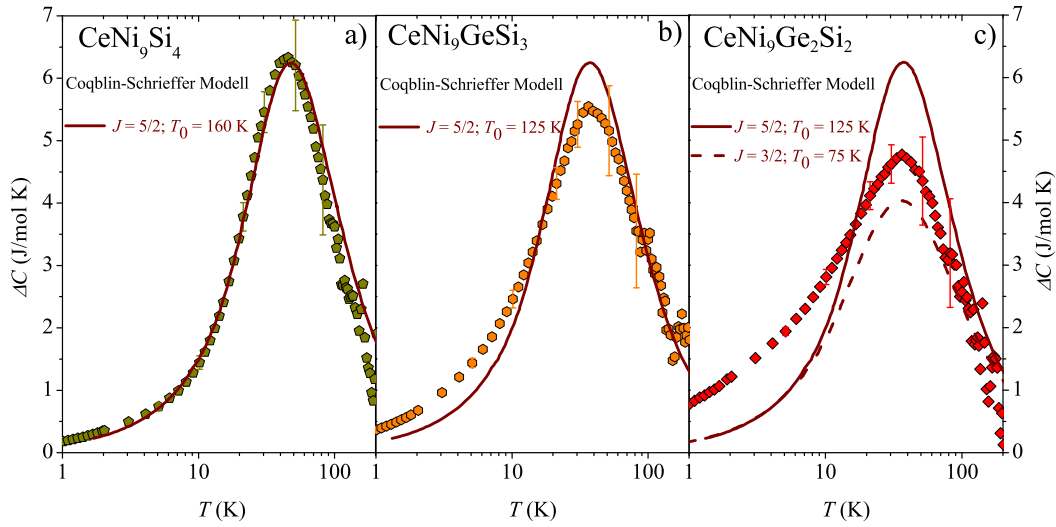


Abbildung 4.27.: Halblogarithmische Darstellung des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme ΔC von a) CeNi_9Si_4 , b) $\text{CeNi}_9\text{GeSi}_3$ und c) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_2\text{Si}_2$. Die gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien zeigen theoretische Rechnungen in Anlehnung an die Vorhersagen von Rajan für Cersysteme mit erhöhtem Gesamtdrehimpuls J (siehe Text) [72].

Die Wilson-Zahl wurde von Schlottmann in Abhängigkeit vom Gesamtdrehimpuls J mit $W_{1/2} = 0.41070$, $W_1 = 0.52237$, $W_{3/2} = 0.51240$, $W_2 = 0.47308$ und $W_{5/2} = 0.42853$ berechnet [173].

Die beobachtete Schottky-Anomalie in ΔC von CeNi_9Si_4 entspricht in guter Übereinstimmung den Ergebnissen des CS-Modells für eine sechsfache Grundzustandsentartung ($\mathfrak{N} = 6$) unter Verwendung einer charakteristischen Temperatur T_0 von 160 K (durchgezogene Linie in Abbildung 4.27 a)). Die Berechnung von T_0 aus dem experimentell bestimmten Wert des Sommerfeld-Koeffizienten $\gamma = 129 \text{ mJ/molK}^2$ (bestimmt aus einer $\Delta C/T$ über T^2 -Auftragung) ergibt $T_0 = 169$ K in gleicher Größenordnung wie die theoretische Anpassung. Eine etwa fünf prozentige Abweichung des γ -Wertes und eine daraus folgende Reduzierung von T_0 im Vergleich zu den Daten der Referenzen [34] und [35] ist auf Unterschiede der Messbedingungen zurückzuführen. Nichtsdestotrotz ergibt sich für CeNi_9Si_4 aus Gleichung 4.16 eine Kondo-Temperatur $T_K = 0.43 \cdot T_0 = 70$ K, die mit kürzlich veröffentlichten Daten gut übereinstimmt [35]. Diese Ergebnisse zeigen, dass für die ternäre Verbindung CeNi_9Si_4 aufgrund der hohen Kondo-Fluktuationen das gesamte sechsfach entar-

tete Cermultipllett bei der Ausbildung des Grundzustands involviert ist. Eine Reduzierung der Siliziumkonzentration resultiert in einer sukzessiven Abnahme der Intensität sowie einer Verbreiterung der ΔC -Anomalie (siehe Abbildungen 4.27 b) und c)). Die aus diesem Verlauf beobachtete Minderung von T_K resultiert in einer kontinuierlichen Reduktion der Grundzustandsentartung \mathfrak{N} . Somit verkörpert die Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) ein seltenes Beispiel für ein System in dem ein substitutionsbedingter Anstieg der effektiven Grundzustandsentartung experimentell nachgewiesen werden konnte.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurde für das System $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) ein Phasendiagramm erstellt, welches in Abbildung 4.28 graphisch dargestellt ist. Zur Verdeutlichung des Wettbewerbs zwischen den konkurrierenden Energieskalen von Kondo-Effekt und KF-Aufspaltung wurden neben der Kondo-Temperatur T_K die charakteristischen Temperaturen der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ für ein Dublett ($T_{R \ln 2}$) bzw. ein Quartett oder zwei Dubletts ($T_{R \ln 4}$) in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x aufgetragen.

Die Kondo-Temperatur ausgewählter Verbindungen der Mischungsreihe wurde anhand der quasielastischen Linienbreite der INS-Experimente ($x = 0, 0.1$ und 1) sowie der Analyse des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme mit Hilfe der theoretischen Anpassung im Rahmen des CS-Modells ($x = 4$) bestimmt. Es bildet sich über den gesamten Konzentrationsbereich ein mit steigendem Siliziumgehalt, d.h. mit einer Abnahme des Zellvolumens korrelierender, nahezu linearer Anstieg in T_K von etwa 3.5 K für CeNi_9Ge_4 auf etwa 70 K für CeNi_9Si_4 aus. Dieser Verlauf entspricht qualitativ den Konzentrationsabhängigkeiten von $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ aus $\Delta C(T)$ und $S(T)$.

Zusätzlich deutet die sukzessive Substitution von Germanium durch Silizium eine drastische Änderung der KF-Energie der beiden niederenergetischen $\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$ -Dubletts an. So weist die Temperatur, an der die Entropie den Wert für ein klassisches Quartett erreicht, im Gegensatz zur Kondo-Energie keine lineare Konzentrationsabhängigkeit auf. Stattdessen steigt $T_{R \ln 4}$ bereits bei geringsten Dotierungsgraden signifikant an und beginnt erst zu höheren Siliziumkonzentrationen hin ab-

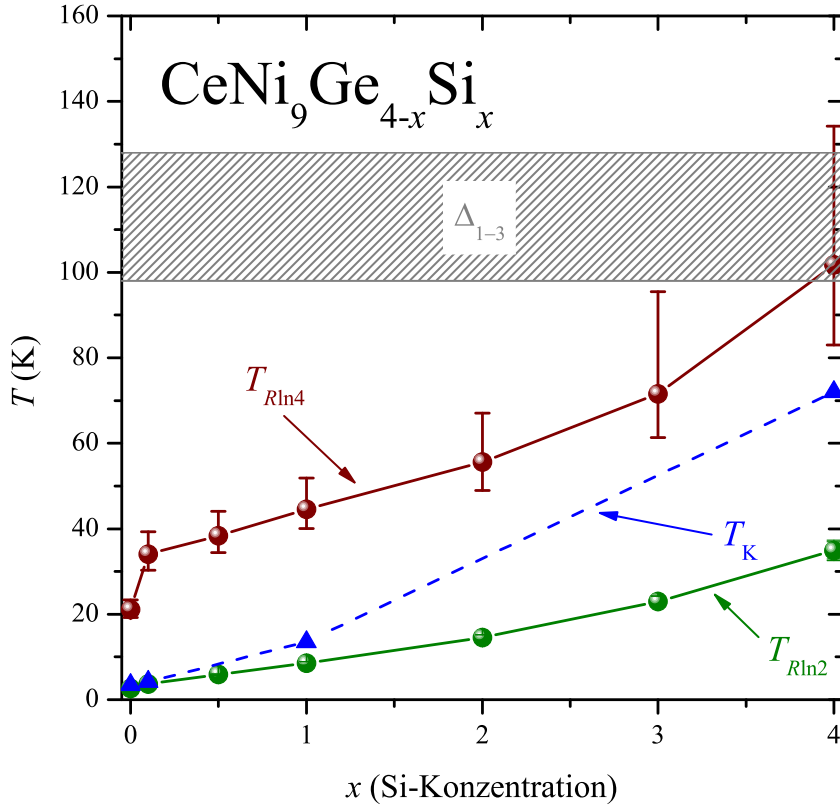


Abbildung 4.28.: Magnetisches Phasendiagramm der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Neben der Kondo-Temperatur T_{K} (Dreiecke) sind in diesem Phasendiagramm die Temperaturen an denen die Entropie die Grenzwerte von Rln2 (Dublett) bzw. Rln4 (Quartett / zwei Dubletts) einnimmt in Abhängigkeit von der Siliziumkonzentration x dargestellt.

zuflachen. Jene Beobachtung hat zur Folge, dass bereits geringste substitutionelle Unordnung Δ_{1-2} so stark ansteigen lässt, dass die geringen Kondo-Fluktuationen die beiden $\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$ -Zustände nicht mehr abzuschirmen vermögen und sich die Spinentartung von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} \approx 2$ verringert. Mit steigendem Dotierungsgrad schirmen die Kondo-Fluktuationen zunächst wieder die beiden tiefliegenden Kramer-Dubletts ab, bevor für die ternäre Verbindung CeNi_9Si_4 das gesamte KF-Multiplett zur Ausbildung des Grundzustands beiträgt.

4. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

5. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

In **Kapitel 4** konnte für die Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) eine Reduzierung des Zellvolumens um 5.8% beobachtet werden [143]. Der daraus resultierende Anstieg des chemischen Drucks ist gleichbedeutend mit einem Anstieg der Austauschwechselwirkung \mathcal{J} zwischen den lokalen magnetischen $4f$ -Elektronen und den Leitungselektronen. Somit gelingt in diesem System trotz der isoelektronischen Substitution von Germanium durch Silizium eine Verschiebung der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ in Richtung eines FF-Zustands, in dem Kondo-Fluktuationen zur Kompensierung der lokalen Momente führen. Um ausgehend von der ternären 1-9-4 Verbindung CeNi_9Ge_4 ein quantenkritisches Szenario zu realisieren bedarf es allerdings einer Reduzierung der Hybridisierungsstärke. Der naheliegendste Substitutionspartner für Germanium ist hierfür das Element Zinn. Ähnlich zur Substitution von Germanium durch Silizium bewirkt auch der isoelektronische Austausch von Germanium durch Zinn lediglich eine Änderung des chemischen Drucks. Erste Syntheseveruche schlugen allerdings fehl. Es bildet sich ein Phasengemisch, dass keinerlei Anzeichen für den typischen Strukturtyp der 1-9-4 Verbindungen liefert, wie er beispielsweise in der ternären Verbindung CeCu_9Sn_4 [174] ($T_C \sim 7$ K) vorliegt.

Neben der Änderung des chemischen Drucks ermöglicht eine Modifikation der elektronischen Struktur ebenfalls eine Verschiebung des Systems im Rahmen des Doniach-Bildes. Ein derartiges Szenario lässt sich durch die Änderung der Hauptgruppe bei der Wahl der Substitutionspartner realisieren. Beim Übergang von der vierten zur dritten Hauptgruppe scheint das Element Gallium ein geeigneter Kandidat für eine Dotierung auf dem Germaniumplatz in CeNi_9Ge_4 zu sein. Erste Ergebnisse an polykristallinen Proben der Verbindung CeNi_9Ga_4 zeigen äußerst

vielfersprechende Ergebnisse, die in diesem Abschnitt diskutiert werden. Die Substitution von Germanium durch Gallium führt zu einer drastischen Reduzierung der Hybridisierungsstärke. Die ternäre Verbindung CeNi_9Ga_4 zeichnet sich durch einen magnetisch ordnenden Grundzustand unterhalb von 1 K aus. Ob der Übergang von unkonventionellem FF-Verhalten mit NFF-Merkmalen in CeNi_9Ge_4 zu langreichweitiger magnetischer Ordnung in CeNi_9Ga_4 tatsächlich von der Ausbildung eines quantenkritischen Szenarios begleitet wird werden im Folgenden Untersuchungen an der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) zeigen.

5.1. Kristallographische Ergebnisse

Wie sämtliche Lanthanoidverbindungen der 1-9-4 Familie kristallisieren auch die beiden im Rahmen dieser Arbeit neu entdeckten ternären Galliumide CeNi_9Ga_4 und LaNi_9Ga_4 in dem charakteristischen LaFe_9Si_4 -Strukturtyp [113] in der Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140).

Für die Cerverbindung wurde eine detaillierte Röntgenstudie an einer einkristallinen Probe durchgeführt. Die Details der Datensammlung und der abschließenden Strukturverfeinerung sind zusammen mit den kristallographischen Daten in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zusätzlich sind in den Tabellen 5.2 a) bzw. b) die entsprechenden Atomkoordinaten und die interatomaren Abstände für die Einheitszelle der Verbindung CeNi_9Ga_4 zusammengefasst. Die resultierende Struktur dieser Verfeinerung ähnelt stark den Ergebnissen an CeNi_9Ge_4 (siehe Abbildung 4.1). Lediglich erfolgt ein vollständiger Austausch der Germaniumatome durch Gallium auf den $16l$ -Wyckhoff-Positionen. Die Ordnung der Nickel- und Galliumatome bleibt hingegen bestehen. Der Austausch von Germanium durch Gallium führt für die ternäre Verbindung CeNi_9Ga_4 zu Zellparametern von $a = b = 8.03680 \text{ \AA}$ und $c = 11.71282 \text{ \AA}$.

| Kristallographische Daten | | |
|---|--------------------------------------|---------|
| Stöchiometrie | CeNi ₉ Ga ₄ | |
| Molgewicht (g/mol) | 947.21 | |
| Kristallsystem | Tetragonal | |
| Raumgruppe | I4/mcm (no. 140) | |
| a, b, c (Å) | 8.03680(10), 8.03680(10), 11.7128(2) | |
| Zellvolumen (Å ³) | 756.53(2) | |
| Z | 4 | |
| Berechnete Dichte (g/cm ⁻³) | 8.316 | |
| μ (Ag Kα) | 21.751 | |
| F(000) | 1736 | |
| Kristallgröße (mm ³) | 0.045 × 0.077 × 0.129 | |
| Datensammlung | | |
| Temperatur (K) | 295 | |
| Strahlung (Å) | Ag Kα | 0.56087 |
| Scanmodus, θ range | ω, 2.74–49.71 | |
| h, k, l-Bereich | ±17, ±17, ±26 | |
| Gesamtzahl an Reflexen | 31882 | |
| Unabhängige Reflexe | 1188 | |
| R _{int} (F _o ²) | 0.0382 | |
| Transmission (max/min) | 0.5644/0.2060 | |
| Beobachtete Reflexe [I > 2.0σ(I)] | 1163 | |
| Verfeinerung | | |
| N _{ref} | 1188 | |
| Anzahl verfeinerter Parameter | 25 | |
| R(F _o) = $\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_o }$, alle Daten | 0.0135 | |
| $wR(F_o^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$, | 0.0311 | |
| Goodness of Fit, S | 1.389 | |
| Δρ _{max} (eÅ ⁻³) | -0.744, +0.973 | |

Tabelle 5.1.: Kristallographische Daten, Details der Datensammlung sowie Ergebnisse der Verfeinerung aus einer Einkristalldiffraktionsstudie an CeNi₉Ga₄.

5. $CeNi_9Ge_{4-x}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| Atom | Position | x | y | z | $U_{eq} (\text{\AA}^2)$ |
|------|----------|------------|---------------|------------|-------------------------|
| Ce | $4a$ | 0 | 0 | $1/4$ | 0.0086(1) |
| Ni1 | $16k$ | 0.06563(2) | 0.20327(2) | 0 | 0.0076(1) |
| Ni2 | $16l$ | 0.61766(1) | 0.11766(1) | 0.17830(1) | 0.0073(1) |
| Ni3 | $4d$ | 0 | $\frac{1}{2}$ | 0 | 0.0064(1) |
| Ga | $16l$ | 0.17821(1) | 0.67821(1) | 0.12204(1) | 0.0074(1) |

| | | | | | |
|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| Ce – | 8 Ga | 3.3145(1) | Ni2 – | Ga | 2.4119(1) |
| | 8 Ni2 | 3.3229(1) | | Ga | 2.4377(2) |
| | 8 Ni1 | 3.3943(1) | | Ni3 | 2.4799(1) |
| Ni1 – | | | Ga – | 2 Ga | 2.5150(1) |
| | | | | 2 Ni2 | 2.5294(1) |
| | 2 Ni1 | 2.4278(2) | | 2 Ni1 | 2.5705(1) |
| | Ni3 | 2.4424(2) | | Ni2 | 2.6746(1) |
| | 2 Ga | 2.5144(2) | | 2 Ce | 3.3229(1) |
| | 2 Ni2 | 2.5705(1) | | Ni2 | 3.4454(1) |
| | 2 Ga | 2.6059(2) | | | |
| | Ni1 | 2.6266(2) | | Ni2 | 2.4119(1) |
| | 2 Ce | 3.3943(1) | | Ni2 | 2.4377(2) |
| | Ni1 | 3.4334(2) | | Ni3 | 2.4791(1) |
| Ni3 – | | | | 2 Ni1 | 2.5144(2) |
| | | | | 2 Ni2 | 2.5150(1) |
| | 4 Ni1 | 2.4424(2) | | 2 Ni1 | 2.6059(2) |
| | 4 Ga | 2.4791(1) | | Ga | 2.8589(2) |
| | 4 Ni2 | 2.4799(1) | | 2 Ce | 3.3145(1) |
| | | | | Ga | 3.4130(2) |

Tabelle 5.2.: a) Atomkoordinaten sowie äquivalente, isotrope thermische Parameter U_{eq} für die Verbindung $CeNi_9Ga_4$ [$U_{eq} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$]. b) Anzahl der nächsten Nachbarn sowie interatomare Abstände der ternären Verbindung $CeNi_9Ga_4$ in \AA .

Ausgehend von der Analogie in der Struktur der beiden ternären Verbindungen $CeNi_9Ge_4$ und $CeNi_9Ga_4$ wird im Folgenden der kristallographische Einfluss der sukzessiven Substitution von Germanium durch Gallium untersucht. Hierfür wurden polykristalline Verbindungen der beiden Systeme $Ce/LaNi_9Ge_{4-x}Ga_x$ röntgenographisch charakterisiert. Die resultierenden Röntgendiffraktogramme dieser beiden pseudo-ternären Substitutionsreihen sind in den Abbildungen 5.1 a) und b) aufgetragen. Hierbei zeigt sich sowohl für die Cerverbindungen als auch für sämt-

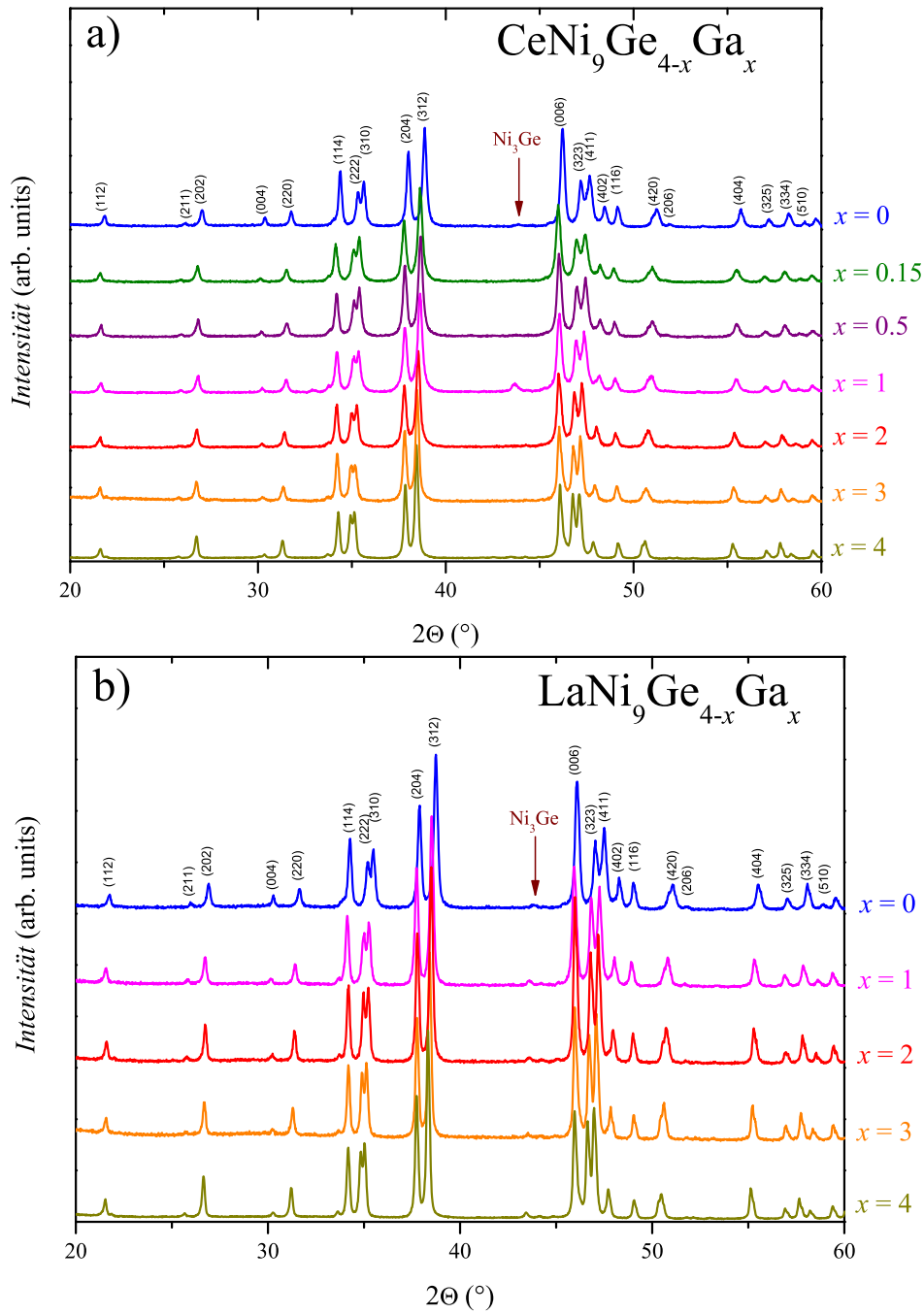


Abbildung 5.1.: Röntgendiffraktogramme der polykristallinen Proben der pseudo-ternären Substitutionsreihen a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ und b) $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Beispielfür die beiden Probensysteme sind die hkl -Indizes der ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 sowie LaNi_9Ge_4 angegeben. Der rote Pfeil weist auf den (111)-Reflex der binären Ni_3Ge -Fremdphase der reinen Germaniumverbindungen hin.

5. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| Verbindung | Zuverlässigkeiten R (%) | | | | | | Verfeinerte Gitterkonstanten (\AA) | |
|---|---------------------------|-------|-------|----------|-----------|------|---|------------|
| | R_B | R_F | R_P | R_{WP} | R_{exp} | G | $a = b$ | c |
| <u>$\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$</u> | | | | | | | | |
| $x = 0.05$ | 5.39 | 3.91 | 15.1 | 16.4 | 13.02 | 1.26 | 7.9685(7) | 11.7726(1) |
| $x = 0.1$ | 5.29 | 4.22 | 17.6 | 18.3 | 13.24 | 1.38 | 7.9718(3) | 11.7763(1) |
| $x = 0.15$ | 5.52 | 4.37 | 14.5 | 16.0 | 11.90 | 1.34 | 7.9694(1) | 11.7699(8) |
| $x = 0.5$ | 6.24 | 4.88 | 14.5 | 15.8 | 11.85 | 1.33 | 7.9725(8) | 11.7612(6) |
| $x = 1$ | 6.50 | 4.18 | 14.8 | 18.1 | 11.41 | 1.59 | 7.9764(8) | 11.7456(8) |
| $x = 2$ | 6.42 | 4.96 | 15.4 | 16.3 | 12.24 | 1.33 | 7.9977(0) | 11.7371(1) |
| $x = 3$ | 8.31 | 5.74 | 17.2 | 17.4 | 12.59 | 1.38 | 8.0187(3) | 11.7269(3) |
| $x = 4$ | 9.22 | 7.16 | 15.8 | 15.9 | 5.71 | 2.78 | 8.0305(7) | 11.7039(8) |
| <u>$\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$</u> | | | | | | | | |
| $x = 1$ | 7.15 | 5.04 | 16.3 | 17.4 | 11.65 | 1.49 | 7.9949(5) | 11.7639(2) |
| $x = 2$ | 7.18 | 4.48 | 15.1 | 15.8 | 10.97 | 1.44 | 8.0143(9) | 11.7534(6) |
| $x = 3$ | 6.11 | 4.82 | 17.3 | 17.2 | 12.06 | 1.43 | 8.0276(1) | 11.7319(3) |
| $x = 4$ | 9.52 | 9.95 | 15.4 | 17.3 | 5.69 | 3.04 | 8.0419(3) | 11.7197(9) |

Tabelle 5.3.: Resultate der Rietveld-Verfeinerung an polykristallinen Proben der Mischungsreihen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Aufgelistet sind die in den Referenzen [78] und [132] erläuterten Gütekriterien sowie verfeinerte Zellparameter.

liche isoelektronische Lanthansysteme die tetragonal verzerrte Kristallstruktur der beiden Muttersubstanzen. Ein Strukturwandel lässt sich somit innerhalb dieser Mischungsreihen nicht erkennen. Lediglich deutet eine signifikante Verschiebung der Bragg-Reflexe mit steigender Galliumkonzentration auf eine einsetzende Änderung des Zellvolumens hin. Dies spiegelt sich in den tetragonalen Gitterkonstanten wider, wie sie aus einer Rietveld-Verfeinerung gewonnenen werden. Die Gütekriterien sowie die verfeinerten Zellparameter sind für die beiden Mischungsreihen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Substitution von Germanium durch Gallium führt somit für die beiden Mischungsreihen zu einer Expansion des Einheitszellenvolumens um 0.9% respektive 0.8%. Auch hier ist die gleichmäßige Änderung von $V(x)$ ein klares Indiz dafür, dass sich innerhalb des gesamten Cersystems die Valenz der Lanthanoidionen nicht ändert und man für sämtliche Verbindungen von einem Zustand mit einem lokalisierten $4f$ -Elektron spricht [133]. Der Anstieg des Zellvolumens folgt

erstaunlicherweise nicht dem Vegard'schen Gesetz [135]. Vielmehr kommt bei der kritischen Konzentration von $x = 1$ eine Unstetigkeit in der Konzentrationsabhängigkeit der tetragonalen Zellparameter a , b und c zum Vorschein. Diese Änderungen sind für beide Substitutionsreihen in Abbildung 5.2 in Abhängigkeit vom Galliumgehalt aufgetragen. Hier zeigt sich sehr schön, dass die Expansion in $V(x)$ alleine durch eine Aufweitung der a - b -Ebene hervorgerufen wird. In kristallographischer c -Richtung erfolgt ein nahezu lineares Abfallen der Achsenlänge mit zunehmender Galliumkonzentration. Dieses ungewöhnliche Verhalten in $V(x)$ von $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ konnte bis dato für keine der artverwandten Substitutionsreihen beobachtet werden. Erwartungsgemäß sollte der kontinuierliche Einbau der Galliumatome auf der 16l-Wyckhoff-Position des Germaniums zu einem sukzessiven Anstieg des Elementarzellenvolumens führen. Ein Strukturwandel lässt sich anhand der röntgenographischen Daten in Abbildung 5.1 a) als möglicher Grund für diese Inkonzistenz ausschließen.

Nichtsdestotrotz lassen diese Ergebnisse aber eine deutliche Reduktion der Austauschwechselwirkung und somit auch der Hybridisierungsstärke zwischen den $4f$ -Elektronen des Cer und den Leitungselektronen in Abhängigkeit von der Galliumkonzentration erkennen. Somit sollte die Erhöhung des Dotierungsgrades zu einer Stabilisierung der lokalisierten magnetischen Momente führen, die nun über die RKKY-Wechselwirkung indirekt miteinander wechselwirken können. Idealerweise bildet sich bei hohen Galliumkonzentrationen langreichweitige magnetische Ordnung aus. Um diese Vermutungen experimentell zu belegen werden im Folgenden makroskopische thermodynamische Untersuchungen an polykristallinen Verbindungen des Systems $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) durchgeführt. Der Fokus der Auswertung liegt in der Auswirkung der KF-Einflüsse auf die jeweiligen effektiven Grundzustandsentartungen.

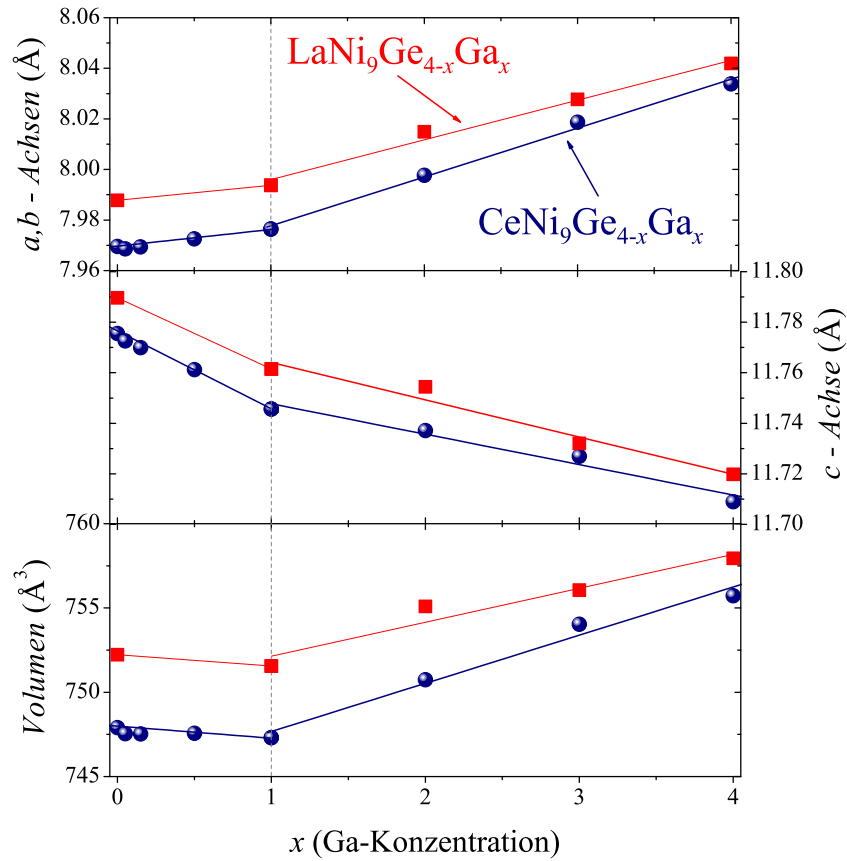


Abbildung 5.2.: Konzentrationsabhängigkeit der tetragonalen Zellparameter a , b , und c sowie des Elementarzellenvolumens für die Dotierungsreihen $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ und $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Die durchgezogenen Linien beschreiben lineare Anpassungen der Daten

5.2. Magnetische Suszeptibilität

Die statische magnetische Suszeptibilität $\chi_{\text{DC}}(T)$ der beiden ternären Verbindungen LaNi_9Ga_4 und CeNi_9Ga_4 ist in Abbildung 5.3 für Temperaturen unterhalb von 400 K und ein externes Magnetfeld von 1 T aufgetragen. Die Lanthanverbindung weist über den gesamten Temperaturbereich eine nahezu temperaturunabhängige, magnetische Suszeptibilität auf und offenbart somit Pauli-Paramagnetismus mit $\chi_0 = 0.9 \text{ memu/mol}$. Dieser Wert entspricht in guter Näherung den Ergebnissen der beiden in **Kapitel 4** untersuchten verwandten Verbindungen LaNi_9Ge_4 und LaNi_9Si_4 . Der unterhalb von 20 K auftretende Anstieg in $\chi_{\text{DC}}(T)$ lässt Rückschlüsse auf paramagnetische Verunreinigungen zu. Tatsächlich scheinen lanthanoidische

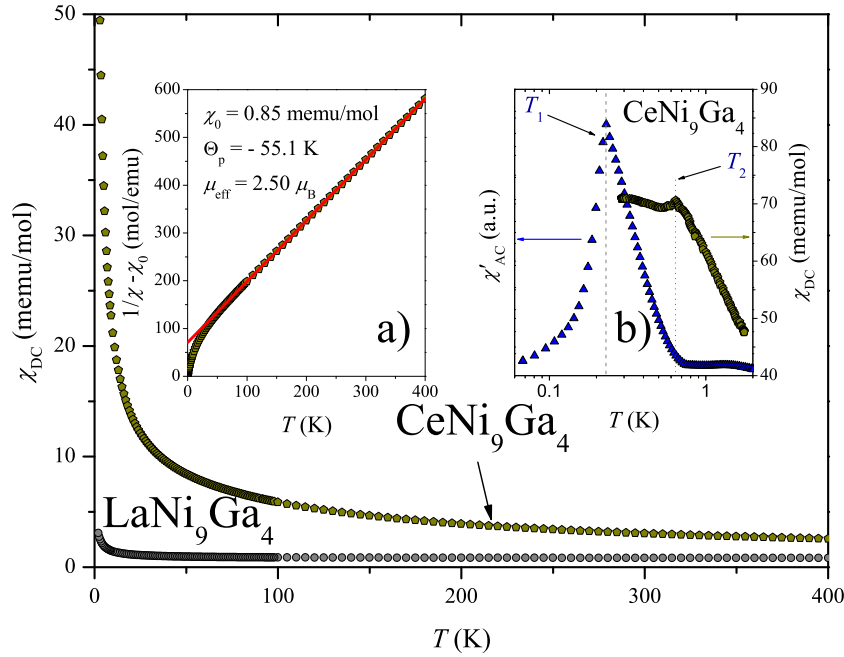


Abbildung 5.3.: Die statische magnetische Suszeptibilität $\chi_{DC}(T)$ der beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ga_4 und LaNi_9Ga_4 über einen Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K. Im Insert a) ist die inverse Suszeptibilität der Cerverbindung zusammen mit einer theoretischen Anpassung der Daten mittels eines modifizierten Curie - Weiss - Gesetzes (rote Linie) dargestellt. Insert b) zeigt einen Vergleich zwischen statischer und dynamischer Suszeptibilität der Verbindung CeNi_9Ga_4 für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 2 K.

Verunreinigungen mit einem Anteil von wenigstens 10 ppm im Lanthan ausschlaggebend für dieses Curie-Weiss-artige Verhalten zu sein.

Dagegen weist $\chi_{DC}(T)$ der entsprechenden Cerverbindung CeNi_9Ga_4 im Temperaturbereich zwischen 1.8 K und 400 K eine deutlich ausgeprägtere Temperaturabhängigkeit auf (siehe Abbildung 5.3). Für Temperaturen oberhalb von 150 K lässt sich die magnetische Suszeptibilität, wie im Insert a) der Abbildung 5.3 anhand einer $1/\chi$ -Auftragung gezeigt, durch ein modifiziertes Curie-Weiss-Gesetz mit einem χ_0 -Wert von 0.85 memu/mol beschreiben. Das aus dieser Hochtemperaturanpassung resultierende effektive magnetische Moment der Cerionen beträgt $2.50 \mu_B$ und entspricht somit in guter Näherung dem Moment eines freien, trivalenten Ce-Ions ($\mu_{\text{eff}} = 2.54 \mu_B$). Diese Tatsache suggeriert für die ternäre Verbindung CeNi_9Ga_4

einen trivalenten Zustand der Cerionen in Analogie zu CeNi_9Ge_4 [30] und CeNi_9Si_4 [35]. Somit lässt sich auch für diesen Vertreter der 1-9-4 Familie kein Magnetismus auf den Übergangsmetall - bzw. Galliumplätzen beobachten. Desweiteren ergibt sich für diese bislang unbekannte Cerverbindung eine negative paramagnetische Curie-Temperatur Θ_p von -55.1 K und somit eine in der Summe antiferromagnetische Austauschwechselwirkung. Unterhalb von 150 K weicht die magnetische Suszeptibilität aufgrund von KF-Effekten vom modifizierten Curie-Weiss-Verhalten ab. Die Analogie dieses Abweichungsbereichs mit CeNi_9Ge_4 lässt darauf schließen, dass auch für die Verbindung CeNi_9Ga_4 eine moderate Aufspaltung des Ce^{3+} - Multipletts in einer Größenordnung von etwa 150 K zu erwarten ist [32].

Im Insert b) der Abbildung 5.3 ist ein Vergleich zwischen statischer und dynamischer magnetischer Suszeptibilität graphisch dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 0.06 K und 2 K treten aufgrund unterschiedlicher Größenordnungen der eingesetzten Magnetfelder drastische Unterschiede in den beiden Messgrößen auf, die auf eine komplexe, magnetische Ordnung in der Verbindung CeNi_9Ga_4 schließen lassen. Die DC - Suszeptibilität steigt unterhalb von 2 K signifikant an und offenbart bei einer Temperatur $T_2 = 0.64$ K ein Maximum, welches auf eine antiferromagnetische Ordnung der Ce^{3+} - Momente hindeutet. Die Néel-Temperatur T_N dieses Phasenübergangs beträgt 0.58 K. Unterhalb dieser Anomalie erfolgt hingegen kein Abflachen der Kurve wie es für einen typischen antiferromagnetischen Übergang zu erwarten wäre. Stattdessen lässt sich ein leichter Anstieg beobachten, der bei einer Temperatur von etwa 0.30 K zu sättigen beginnt. Dieses Verhalten könnte die Existenz eines zweiten Übergangs bei noch tieferen Temperaturen andeuten. Zur Aufklärung dieser Vermutung wurde zusätzlich zu den DC - Messungen die dynamische AC - Suszeptibilität für Temperaturen von 0.06 K bis 2 K bestimmt (siehe Insert b) der Abbildung 5.3). Im Temperaturbereich des antiferromagnetischen Übergangs in $\chi_{\text{DC}}(T)$ weist $\chi_{\text{AC}}(T)$ nahezu konstante Werte auf und steigt schließlich bei Erreichen von $T_N = 0.58$ K rasch an. Im Anschluss daran bildet sich eine deutlich ausgeprägte Anomalie bei $T_1 = 0.23$ K aus, die auf einen ferromagnetischen Übergang mit einer Curie - Temperatur von etwa $T_C = 0.17$ K (bestimmt über

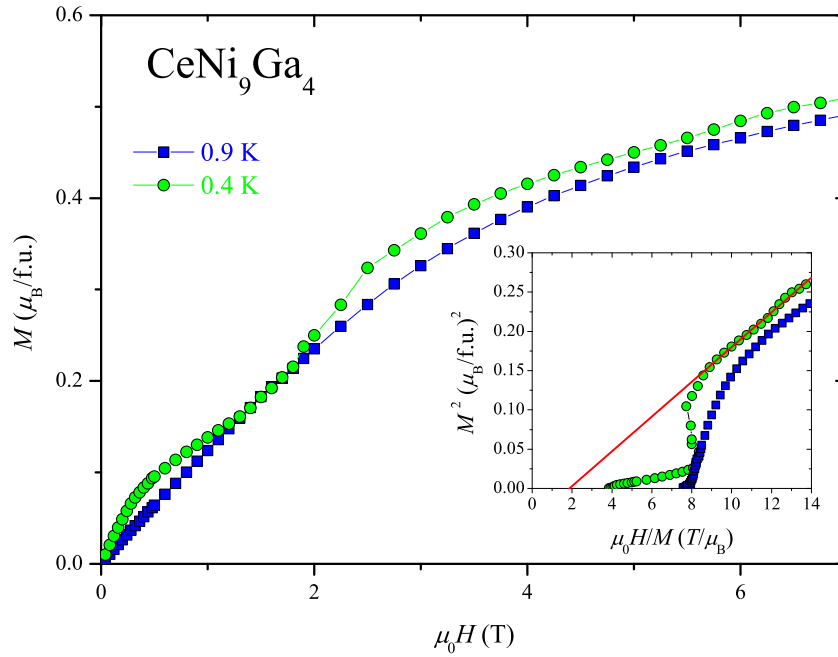


Abbildung 5.4.: Isothermische Magnetisierung $M(H)$ von CeNi_9Ga_4 bei 0.9 K (oberhalb von T_N) und 0.4 K (zwischen T_C und T_N). Im Insert sind die Magnetisierungsdaten als Arrott-Plot (M^2 vs. H/M) aufgetragen. Die durchgezogene Linie beschreibt eine lineare Hochfeldanpassung der 0.4 K-Daten zur exakten Bestimmung von T_C .

den Wendepunkt im Kurvenverlauf) schließen lässt.

Um die Natur der beiden ermittelten magnetischen Anomalien weiter zu untersuchen wurden für CeNi_9Ga_4 von Prof. Dr. Gerfried Hilscher und Prof. Dr. Herwig Michor an der TU Wien isothermische Magnetisierungsmessungen in einem externen Magnetfeldbereich von 0 T bis 7 T durchgeführt. Die Magnetisierungsdaten für ausgewählte Temperaturen von 0.9 K (oberhalb von T_N) und 0.4 K (zwischen T_N und T_C) sind in Abbildung 5.4 als M vs. H -Auftragung und im Insert als Arrott-Plots (M^2 vs. H/M) [175] dargestellt. Für Temperaturen oberhalb von T_N steigt die Magnetisierung zunächst linear mit dem äußeren Magnetfeld an. Bei Magnetfeldern von etwa 2 T tritt dann die, für eine Brillouin-Funktion im paramagnetischen Bereich zu erwartende Tendenz zur Sättigung in Erscheinung. Dagegen ist die Magnetisierung bei 0.4 K bereits bei einem Magnetfeld von 0.5 T durch eine deutliche Änderung der Steigung gekennzeichnet. Dieser Verlauf deutet auf

einen metamagnetischen Übergang in CeNi_9Ga_4 hin. Da diese Magnetfeldabhängigkeit sowohl für ansteigende wie auch abnehmende Felder bestehen bleibt und somit keinerlei Hysterese beobachtet werden kann, lässt sich der Übergang bei $T_N = 0.58 \text{ K}$ eindeutig als antiferromagnetisch identifizieren. Darüber hinaus zeichnet sich der Arrott-Plot der 0.4 K Messung im Insert der Abbildung 5.4 durch ein S-förmiges Verhalten aus und legt damit die Nähe zu einem Phasenübergang in einen magnetfeldinduzierten, ferromagnetischen Zustand offen [176]. Da eine spontane Magnetisierung allerdings erst bei noch tieferen Temperaturen zu erwarten ist, befindet sich auch die Curie - Temperatur dieses Übergangs deutlich unterhalb von 0.4 K . Somit scheint der Ursprung der in $\chi_{AC}(T)$ auftretende Anomalie bei $T_1 = 0.23 \text{ K}$ tatsächlich in einer parallelen Ausrichtung der $4f$ - Spins zu liegen. Da sowohl $\chi(T)$ als auch $C(T)$ allerdings keinerlei Auskünfte betreffend der magnetischen Struktur in CeNi_9Ga_4 geben, scheinen zukünftige Neutronenexperimente zur endgültigen Aufklärung der Natur der Phasenübergänge unerlässlich zu sein. Die Analogie der Ergebnisse mit $\chi(T)$ der ternären Verbindung $\text{Ho}_2\text{Ni}_2\text{Pb}$ bekräftigt jedoch die aufgestellten Vermutungen. Anhand von Bulkmessungen konnten Muñoz-Sandoval *et al.* eine ungewöhnliche magnetische Doppelanomalie mit $T_N = 7.0 \text{ K}$ und $T_C = 4.8 \text{ K}$ ermitteln, deren Ursprung in der schichtartigen Kristallstruktur und der damit verbundenen starken Anisotropie zu finden ist [177, 178].

Trotz einiger Unklarheiten zeigen die magnetischen Ergebnisse sehr schön, dass der ternären Verbindung CeNi_9Ga_4 eindeutig ein magnetisch ordnender Grundzustand zugeschrieben werden kann. Somit muss auch die effektive Grundzustandsentartung der Ce^{3+} - Ionen für diese Verbindung im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 ($\mathfrak{N} \leq 4$) deutlich reduziert sein [24]. Demzufolge handelt es sich bei der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) um ein ideales System, indem der Entartungsgrad durch sukzessive Substitution von Germanium durch Gallium kontinuierlich herabgesetzt werden kann. Ob eine derartige Reduktion zusammen mit der Hierarchieänderung zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung zu einem quantenkritischen Szenario wie in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ [28, 29, 100] führt, sollen Suszeptibilitätsdaten des pseudo-ternären Systems $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ zeigen.

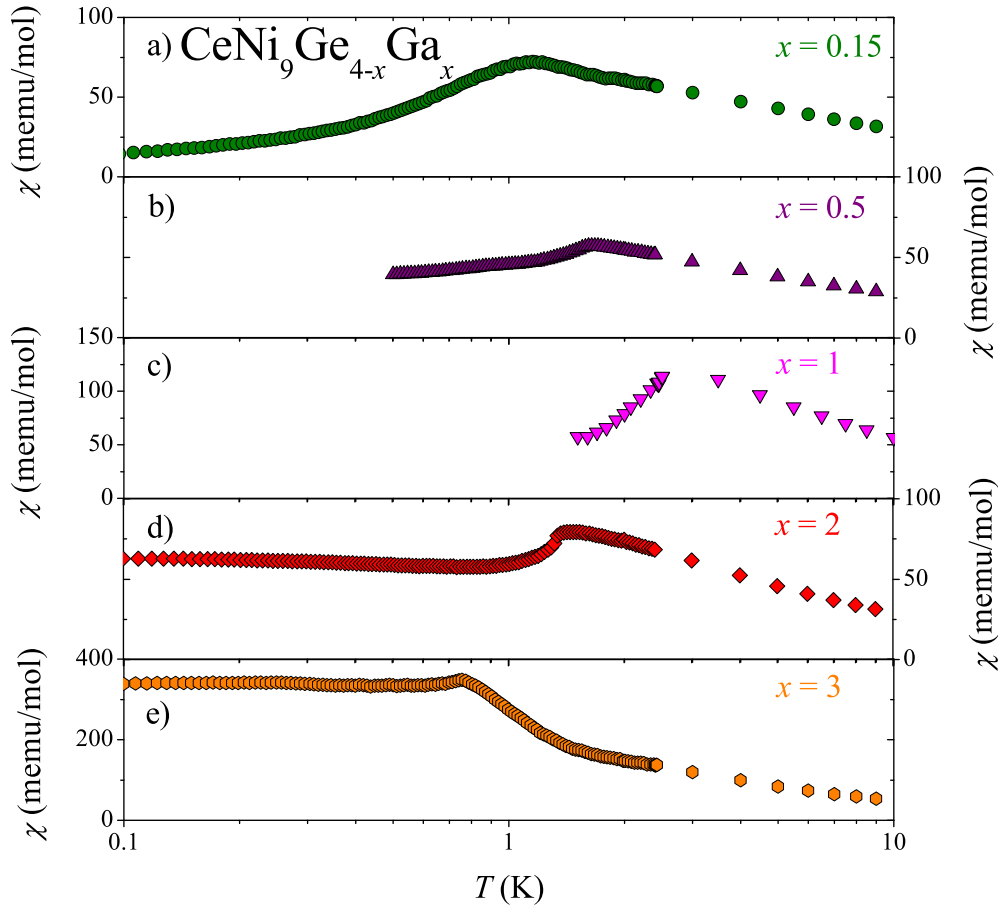


Abbildung 5.5.: Magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0.15 \leq x \leq 3$) in einer semilogarithmischen Auftragung für Temperaturen von 0.1 K bis 10 K. Antiferromagnetische Übergänge sind für sämtliche galliumhaltigen Verbindungen der untersuchten Serie ersichtlich.

Diese sind in Abbildung 5.5 für einen Tieftemperaturbereich von 0.1 K bis 10 K dargestellt. Für Temperaturen oberhalb von 150 K weist $\chi(T)$ aller Proben ein modifiziertes, paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten mit $\chi(T) = C/(T - \Theta_p) + \chi_0$ auf. Die aus dieser Hochtemperaturanpassung ermittelten experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 5.4 in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad x zusammengefasst. Das effektive magnetische Moment, welches aus der Curie-Konstanten C der jeweiligen Verbindung oberhalb von 150 K abgeleitet wurde, entspricht im Rahmen des Fehlers dem theoretischen Wert eines freien Ce^{3+} -Ions mit $2.54 \mu_B$. Während die Werte von χ_0 ebenfalls über den gesamten Substitutionsbereich als annähernd

5. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ | χ_0 (memu/mol) | Θ_p (K) | μ_{eff} (μ_B) | T_N (K) |
|---|---------------------|----------------|--------------------------------|-----------|
| $x = 0$ | 0.80 | -26.0 | 2.53 | - |
| $x = 0.15$ | 0.95 | -41.7 | 2.53 | 0.6 |
| $x = 0.5$ | 0.95 | -47.9 | 2.57 | 1.4 |
| $x = 1$ | 0.90 | -16.8 | 2.57 | 2.1 |
| $x = 2$ | 0.95 | -38.9 | 2.52 | 1.3 |
| $x = 3$ | 0.85 | -20.9 | 2.54 | 0.7 |
| $x = 4$ | 0.85 | -55.1 | 2.50 | 0.6 |

Tabelle 5.4.: Ergebnisse der Hochtemperaturanpassung der magnetischen Suzeptibilität für das Probensystem $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Neben den, aus dem modifizierten Curie-Weiss-Verhalten ermittelten Werten von χ_0 , Θ_p und μ_{eff} sind zusätzlich die Néel-Temperaturen T_N der galliumhaltigen Verbindungen angegeben.

konstant angesehen werden können ist für Θ_p , anders als in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ (siehe **Kapitel 4.2**), keine Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen.

Bei tiefen Temperaturen ($T \leq 10$ K) zeigt $\chi(T)$ für alle Verbindungen zunächst einen logarithmischen Anstieg mit abnehmender Temperatur. Erstaunlicherweise ist hierbei, dass für keine der untersuchten Verbindungen ein logarithmisches Verhalten $\chi(T) \propto -\ln(T)$ bis zur tiefsten Temperatur von 0.1 K und somit kein eindeutiger Hinweis auf quantenkritisches Verhalten beobachtet werden kann. Dagegen bildet sich bereits bei geringstem Dotierungsgrad ($x = 0.15$) ein signifikantes Maximum in $\chi(T)$ aus, das auf einen antiferromagnetischen Phasenübergang hindeutet. Die Néel-Temperatur dieses Übergangs wächst zunächst ausgehend von $T_N \approx 0.6$ K für $x = 0.15$ auf $T_N \approx 2.1$ K für $x = 1$ an, bevor sie mit größer werdendem Dotierungsgrad wieder zu tiefen Temperaturen verschiebt (siehe Tabelle 5.4). Eine derartige Konzentrationsabhängigkeit der magnetischen Ordnungstemperatur läuft konform mit den Vorhersagen des Doniach-Bildes [62]. Während die Verbindungen mit einer Galliumkonzentration $x \leq 1$ das typische Verhalten magnetisch ordnender Kondo-Systeme aufweisen, wird mit steigendem Substitutionsgrad der Kondo-Effekt zunehmend unterdrückt, aber in weiterer Folge auch die RKKY-Wechselwirkung schwächer, woraus ein Maximum in T_N bei $x \approx 1$ resultiert. Erstaunlicherweise kann dieses Verhalten auch kristallographisch beobachtet werden. In Konformität zu T_N ist auch das Elementarzellenvolumen (siehe Abbildung 5.2) geprägt

von einem Extremum bei dieser kritischen Konzentration. Inwiefern man für dieses System die kristallographischen und physikalischen Eigenschaften miteinander in Einklang bringen kann, sollen im Folgenden detaillierte Untersuchungen zur spezifischen Wärme $C(T)$ zeigen.

5.3. Spezifische Wärme

In Abbildung 5.6 ist die spezifische Wärme $C(T)/T$ der beiden stöchiometrischen Verbindungen LaNi_9Ga_4 und CeNi_9Ga_4 in einer semilogarithmischen Auftragung für Temperaturen zwischen 0.06 K und 300 K dargestellt. Unterhalb von 10 K lässt sich die spezifische Wärme der Lanthanverbindung in Analogie zu herkömmlichen Metallen durch einen elektronischen ($C_{\text{el}} = \gamma T$) und einen phononischen Anteil ($C_{\text{ph}} = \beta T^3$) beschreiben. Die im Insert der Abbildung 5.6 gezeigte Anpassung der Tieftemperaturdaten liefert für diese Verbindung einen Sommerfeld-Koeffizienten γ von 34 mJ/molK^2 . Aus dem β -Wert von 0.70 mJ/molK^4 lässt sich für das Lanthansystem LaNi_9Ga_4 eine Debye-Temperatur von $\Theta_D = 339 \text{ K}$ errechnen. Somit treten auch in der spezifischen Wärme starke Ähnlichkeiten zu den in **Kapitel 4** diskutierten Germanium - bzw. Siliziumanaloga auf und das entsprechende Sommerfeld-Wilson-Verhältnis nimmt typische FF-Werte an.

Während der Hochtemperaturanteil in der spezifischen Wärme der ternären Verbindung CeNi_9Ga_4 von phononischen Anregungen dominiert ist und somit dem $C(T)/T$ -Verlauf der isostrukturellen und isoelektronischen Lanthanverbindung stark ähnelt, treten unterhalb von 1 K deutliche Abweichungen auf. Hervorgerufen durch lokale magnetische Ce^{3+} -Momente entwickelt sich bei einer Temperatur $T_2 \approx 0.6 \text{ K}$ (T_N) eine markante λ -artige Anomalie, die einen Phasenübergang zweiter Ordnung und somit den Beginn langreichweitiger magnetischer Ordnung kennzeichnet. Eine T^3 - Abhängigkeit in $C(T)$ unterhalb des Übergangs (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 5.6) entspricht den Vorhersagen aus thermodynamischen Quantenbetrachtungen und ist charakteristisch für eine antiferromagnetische Ordnung lokaler Momente [179, 180].

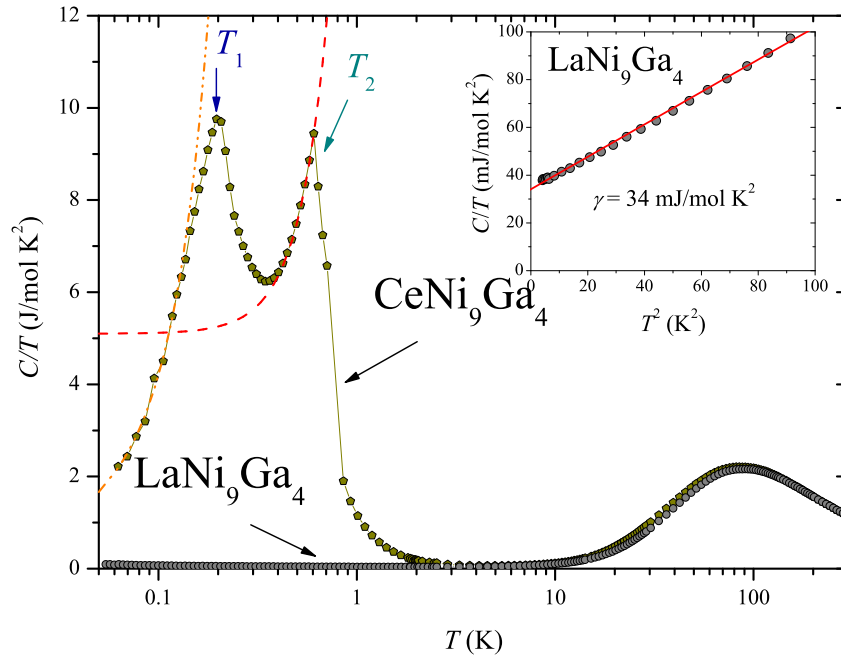


Abbildung 5.6.: Spezifische Wärme C/T der beiden ternären Verbindungen LaNi_9Ga_4 und CeNi_9Ga_4 über $\ln T$ für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 300 K aufgetragen. Im Tieftemperaturbereich zeichnet sich $C(T)/T$ der Cerverbindung durch zwei ausgeprägte magnetische Übergänge bei $T_2 \approx 0.6$ K und $T_1 \approx 0.2$ K aus. Die gestrichelte Linie (rot) entspricht einer T^3 -Anpassung der 0.6 K-Anomalie in $C(T)$, wie sie charakteristisch für langreichweitige antiferromagnetische Ordnung ist. Dagegen deutet die gestrichpunktete Linie (orange) unterhalb von 0.2 K eine ferromagnetische $T^{3/2}$ -Anpassung in $C(T)$ an. Im Insert ist C/T der Lanthanverbindung über T^2 aufgetragen.

Zu tiefen Temperaturen hin manifestiert sich eine zweite merkbare Anomalie in $C(T)/T$ bei $T_1 \approx 0.2$ K (T_C). Das für diese Anomalie in $C(T)$ beobachtete Verhalten proportional zu $T^{3/2}$ (siehe gestrichpunktete Linie in Abbildung 5.6) ist symptomatisch für ferromagnetische Magnonen und unterscheidet sich aufgrund ihrer divergenten Dispersionen grundlegend von der T^3 -Proportionalität der antiferromagnetischen Magnonen [179]. Die Ordnungstemperaturen der beiden Anomalien in CeNi_9Ga_4 entsprechen dabei, im Rahmen des Fehlers, den Übergängen der magnetischen Suszeptibilität (siehe Abbildung 5.3) und bekräftigen somit den intrinsischen, auf Ce^{3+} -Momenten basierenden Charakter dieses doppelten Phasenübergangs.

Um ein tieferes Verständnis für diesen ungewöhnlichen Grundzustand zu gewin-

nen, ist es wichtig den Beitrag der $4f$ - Momente zur spezifischen Wärme gesondert zu betrachten. Hierfür wurde die spezifische Wärme des unmagnetischen Allomorphs LaNi_9Ga_4 direkt von der spezifischen Wärme der Cerverbindung abgezogen. Der somit extrahierte, von lokalen $4f$ - Momenten erzielte magnetische Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ ist in Abbildung 5.7 semilogarithmisch für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 300 K aufgetragen. Zusätzlich sind über den gesamten Temperaturbereich vertikale Fehlerbalken eingezeichnet. Diese spiegeln eine einprozentige Ungenauigkeit beim Phononenabzug der spezifischen Wärme wider. Neben der bereits behandelten Tieftemperaturanomalie unterhalb von 1 K bildet sich in ΔC bei etwa 48 K eine weiteres markantes Maximum aus. Wie im weiteren Verlauf eingängig untersucht, handelt es sich hierbei um eine reine Schottky - Anomalie, die keinerlei Verbreiterungen hervorgerufen durch den Kondo - Effekt aufweist. Diese Anzeichen sind ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei der ternären Verbindung CeNi_9Ga_4 um ein klassisches RKKY - Metall mit vernachlässigbaren Kondo - Interaktionen handelt. Die Ausbildung der magnetischen Ordnung lässt bereits vermuten, dass die effektive Spinentartung \mathfrak{N} für CeNi_9Ga_4 im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 ($\mathfrak{N} \leq 4$) deutlich reduziert zu sein scheint.

Ob innerhalb des Galliumsystems alleine die drastische Abnahme der Kondo-Energie ausschlaggebend für eine Änderung von \mathfrak{N} ist, oder auch für dieses System eine markante Änderung in der Entartung der Zustände vorzufinden ist, soll durch Betrachtung der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ der ternären Verbindung enthüllt werden. Diese ist im Insert der Abbildung 5.7 semilogarithmisch für Temperaturen zwischen 0.06 K und 300 K aufgetragen. Aufgrund der tetragonalen Kristallsymmetrie der Verbindung CeNi_9Ga_4 wird für das Ce^{3+} - Multiplett eine Aufspaltung des $J = 5/2$ - Zustands in drei Kramer - Dubletts erwartet. Knapp oberhalb des Phasenübergangs bei 1.2 K erreicht die Entropie den, für ein aus einem Dublett bestehenden Grundzustand erwarteten Wert von $R \ln 2$ [181]. Dies zeigt, dass alle $4f$ - Elektronen bzw. deren Freiheitsgrade bei der Ausbildung der magnetischen Ordnung involviert sind. Eine typische Reduktion der Entropie bedingt durch eine Abschirmung der lokalen $4f$ - Momente, wie sie durch den Kondo - Effekt her-

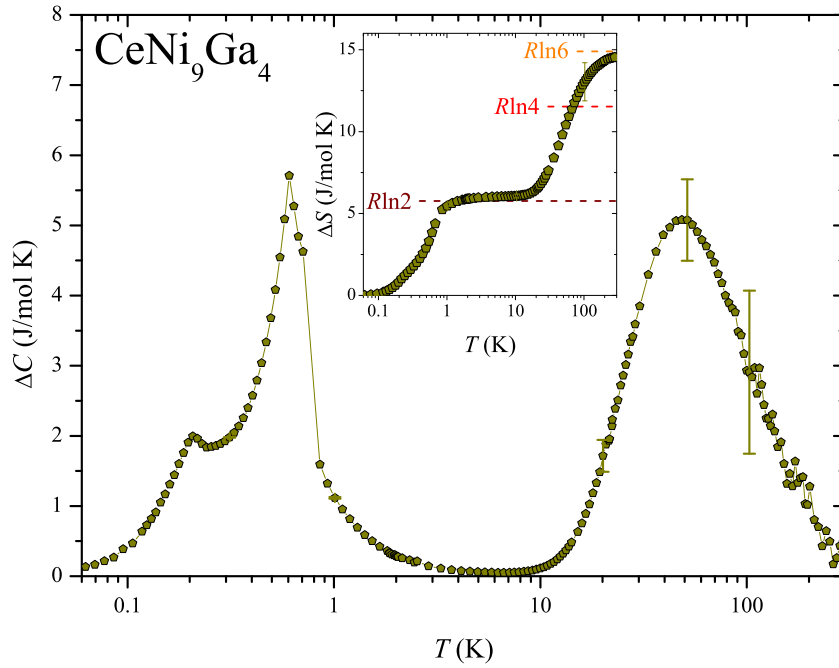


Abbildung 5.7.: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ der ternären Verbindung CeNi_9Ga_4 in halblogarithmischer Darstellung für Temperaturen von 0.06 K bis 300 K. Zur Bestimmung von $\Delta C(T)$ wurde der, mit Hilfe der unmagnetischen LaNi_9Ga_4 -Verbindung gewonnene Phononenbeitrag abgezogen. Der ermittelte Fehler von einem Prozent wurde durch vertikale Balken gekennzeichnet. Im Insert ist die magnetische Entropie $\Delta S(T)$ semilogarithmisch für den gesamten Temperaturbereich aufgetragen. Die gestrichelten Linien zeigen die kritischen Werte für ein Zweiniveau - ($R\ln 2$), Vierniveau - ($R\ln 4$) bzw. Sechsniveau - System ($R\ln 6$) an.

vorgerufen wird, kann für CeNi_9Ga_4 nicht beobachtet werden. Dies prognostiziert in Übereinstimmung zu den $\Delta C(T)$ -Daten eine verschwindend kleine Kondo-Energie für diesen Vertreter der 1-9-4 Familie. Oberhalb des Übergangs bildet sich in der Entropie bei etwa $R\ln 2$ ein Plateau aus, bevor bei ca. 25 K ein Anstieg auf einen Wert von $R\ln 4$ bei etwa 70 K erfolgt. Dies kennzeichnet einen beachtlichen Energieunterschied zwischen Grundzustandsdublett und erstem angeregten KF-Niveau (Δ_{1-2}). Der Wert der vollen Entropie des freien Ce^{3+} -Ions von $R\ln 6$ wird bereits bei etwa 200 K erreicht und untermauert somit die Beobachtungen der magnetischen Suszeptibilität, die eine gesamte KF-Aufspaltung Δ_{1-3} von etwa 150 K vorhersagen.

Die unterschiedliche Natur der beobachteten magnetischen Phasenübergänge in der spezifischen Wärme bei $T_N \approx 0.6$ K und $T_C \approx 0.2$ K lässt sich bei Betrachtung ihrer Magnetfeldabhängigkeit erhärten. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.8 als $\Delta C(T)$ für ausgewählte Magnetfelder zwischen 0 T und 4 T und Temperaturen unterhalb von 2 K dargestellt. Die λ -förmige Anomalie bei $T_N \approx 0.6$ K verschiebt bis zu einem externen Magnetfeld von 2 T gering zu tiefen Temperaturen, wie es für einen Phasenübergang zweiter Ordnung zu erwarten ist. Dagegen wird die ferromagnetische Natur der 0.2 K Anomalie durch einen sukzessiven Anstieg der Ordnungstemperatur mit steigendem Magnetfeld gestützt. Bei 2 T kommt es schließlich zur Ausbildung einer markanten Anomalie bei $T_1 \approx 0.65$ K. Diese Erscheinung deutet auf einen möglichen dritten magnetischen Übergang hin, der von der 0.6 K-Anomalie im Nullfeld überlagert zu sein scheint. Eine weitere Erhöhung des externen Magnetfeldes auf 4 T führt dann zu einer kompletten Unterdrückung der magnetischen Ordnung und dem Ausbilden einer Schottky-Anomalie.

Dieser ungewöhnliche magnetische Grundzustand der ternären Galliumverbindung lässt darauf schließen, dass Dotierungen auf den Galliumplätzen eine sukzessive Unterdrückung der magnetischen Ordnung in Verbindung mit einem eventuellen quantenkritischen Szenario ermöglichen. Hierfür wurde für die Verbindungen der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) die spezifische Wärme $C(T)$ ermittelt. Diese ist in den Abbildungen 5.9 a) für $x \leq 1$ und b) für $x > 1$ als C/T über $\ln T$ in einem Temperaturbereich von 0.06 K bis 300 K aufgetragen. Oberhalb von 10 K weisen alle Proben der untersuchten Mischungsreihe ein von phononischen Anregungen dominiertes Verhalten auf. Die spezifische Wärme der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 ist unterhalb von 1 K durch einen logarithmischen Anstieg gekennzeichnet der bei 0.25 K abflacht und schließlich in einem γ -Wert von etwa 5.8 J/molK^2 sättigt [28]. Mit einsetzender Substitution von Germanium durch Gallium verschiebt dieser Sättigungsbereich allerdings nicht zu tiefen Temperaturen. Stattdessen bildet sich bereits bei geringstem Dotierungsgrad ($x=0.15$) eine ausgeprägte Anomalie bei $T_N \approx 0.7$ K aus, die die Existenz eines magnetischen Phasenübergangs bestätigt. Mit steigender Galliumkon-

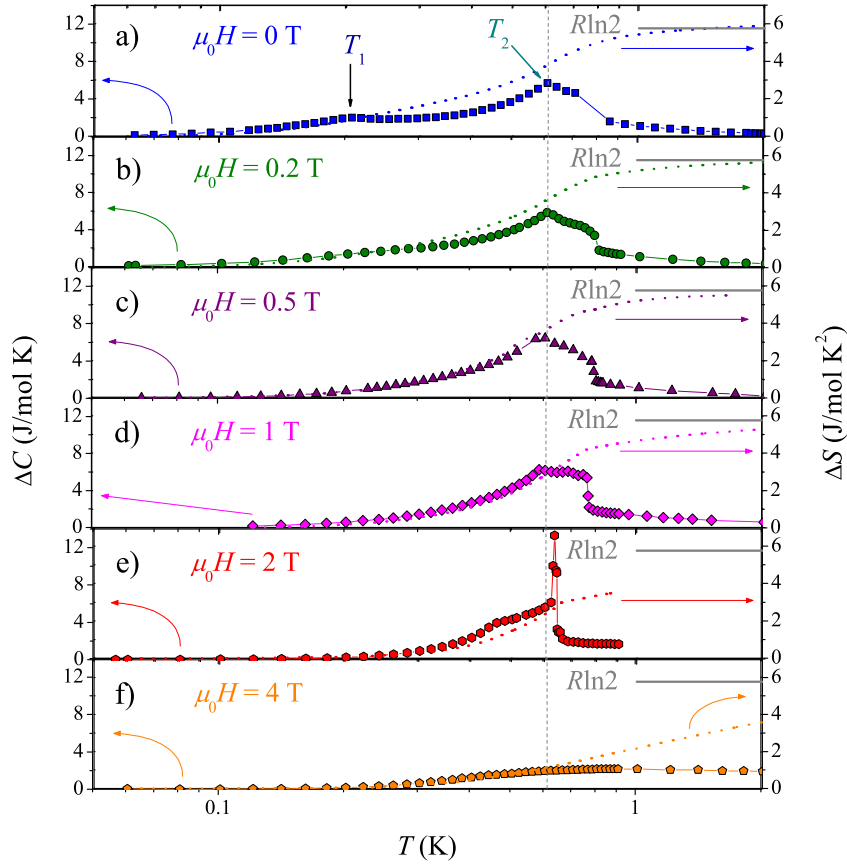


Abbildung 5.8.: Tieftemperaturbereich des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ (linke Achse) bzw. der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ (rechte Achse) der Verbindung CeNi_9Ga_4 für verschiedene Magnetfelder von 0 T bis 4 T in einer semilogarithmischen Auftragung.

zentration verschiebt die entsprechende Ordnungstemperatur dann bis hin zur nominellen Konzentration von $x=1$ auf einen Wert von etwa 2.7 K (siehe Abbildung 5.9 a)), gefolgt von einer Reduktion auf $T_N \approx 0.7$ K für $x=3$ (siehe Abbildung 5.9 b)). Erstaunlicherweise lässt sich für die substituierten Verbindungen des Systems $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ die für CeNi_9Ga_4 beobachtete Tieftemperaturanomalie bei $T_C \approx 0.2$ K nicht mehr beobachten.

Neben der einsetzenden magnetischen Ordnung bewirkt der sukzessive Austausch von Germanium durch Gallium eine signifikante Verringerung der $C(T)/T$ -Werte bei 0.06 K. Eine derartige Reduzierung ist auf eine kontinuierliche Abnahme der Kondo-Energie von CeNi_9Ge_4 hin zu CeNi_9Ga_4 zurückzuführen. Warum die mag-

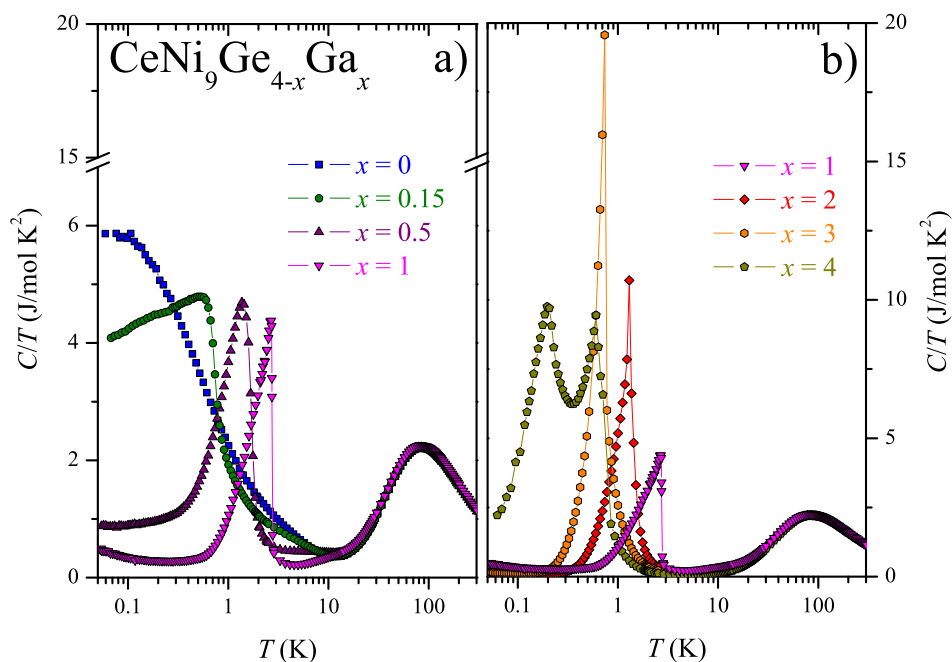


Abbildung 5.9.: Semilogarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme dividiert durch die Temperatur für die pseudo-ternäre Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$).

netische Ordnung allerdings bereits bei geringstem Dotierungsgrad anzutreffen ist, ist zum jetzigen Zeitpunkt unverständlich. Um in diesem Zusammenhang ausschließen zu können, dass eine Unterdrückung des Phasenübergangs in Richtung Temperaturnullpunkt bei noch geringeren Konzentrationen stattfindet, wurden zusätzliche Proben mit $x \leq 0.15$ synthetisiert und charakterisiert.

Die spezifische Wärme $C(T)/T$ dieser Verbindungen mit $x = 0.05, 0.1$ und 0.15 ist zusammen mit der spezifischen Wärme der Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 in Abbildung 5.10 für Temperaturen von 0.06 K bis 4 K aufgetragen. Auch innerhalb dieses Konzentrationsbereichs lässt sich im Tieftemperaturbereich der spezifischen Wärme keinerlei logarithmische Divergenz, die auf NFF - Verhalten schließen lässt, erkennen. Stattdessen bildet sich bereits bei minimaler Substitution von Germanium durch Gallium ein antiferromagnetische Übergang aus. Somit scheint nicht alleine die Balance zwischen Kondo - Effekt und RKKY - Wechselwirkung für die Ausbildung der unterschiedlichen Grundzustände in diesem System verantwortlich zu sein.

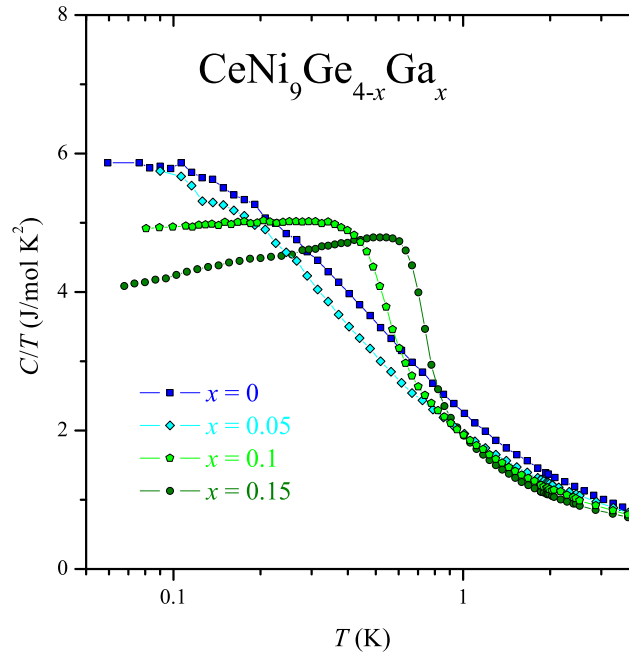


Abbildung 5.10.: Tiefemperaturbereich ($0.06 \text{ K} \leq T \leq 4 \text{ K}$) der spezifischen Wärme $C(T)/T$ für Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ mit einem Galliumanteil $x \leq 0.15$.

Um ein tieferes Verständnis bzgl. der treibenden Kräfte zu erlangen, welche das System von einem Kondo-Gitter mit NFF-Eigenschaften geradewegs zu einem langreichweitig magnetisch ordnenden RKKY-Metall überführen, wurde Analog zu **Kapitel 4.3** die spezifische Wärme $C(T)$ der Dotierungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ auf ihren magnetischen Anteil reduziert. Dies erfolgt durch direkten Abzug des mit Hilfe der spezifischen Wärme der unmagnetischen $\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ -Referenzverbindungen ermittelten Gitterbeitrags von den in Abbildung 5.9 gezeigten Daten der Cerverbindungen. Die Ergebnisse sind für das Probensystem $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ in Abbildung 5.11 a) für $0 \leq x \leq 1$ und b) für $x \geq 1$ in einer $\Delta C(T)$ -Auftragung für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 100 K dargestellt.

Im Falle der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 treten, wie bereits in **Kapitel 4.3** eingängig beschrieben zwei stark ausgeprägte Maxima bei $T_{\text{max}}^{\text{tief}} \approx 4 \text{ K}$ und $T_{\text{max}}^{\text{hoch}} \approx 39 \text{ K}$ auf (siehe Abbildung 5.11 a)) [28]. Die 4 K - Anomalie kann an dieser Stelle einem effektiv, vierfach entarteten Grundzustand zugeordnet werden. Dieser setzt sich aus einer Überlagerung eines KF-Beitrags der beiden niederenergetischen Kramer -

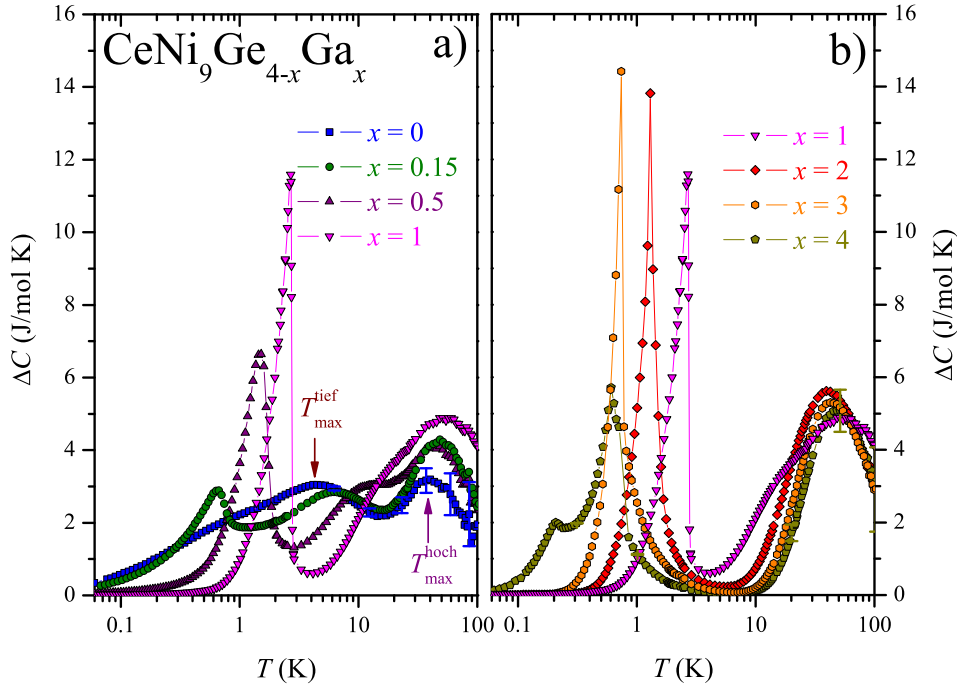


Abbildung 5.11.: Magnetischer Beitrag zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) in einer halblogarithmischen Temperaturlauftragung. Exemplarisch für dieses System wurden beim Phononenabzug entstandene Fehler, mit einem Anteil von einem Prozent, für die beiden ternären Verbindungen a) CeNi_9Ge_4 und b) CeNi_9Ga_4 durch vertikale Balken gekennzeichnet.

Dubletts $\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$ und einer Kondo - Anomalie zusammen, deren Energien mit etwa 3 K bzw. 6 K in vergleichbarer Größenordnung vorliegen [105, 104]. Dagegen wird das 39 K - Maximum alleine mit dem energetisch höchsten KF - Dublett (Γ_6) assoziiert.

Bereits bei geringsten Galliumkonzentrationen ($x = 0.15$) erfolgt eine klare Aufspaltung der 4 K - Anomalie in zwei voneinander unabhängige Maxima. Hierbei verschiebt der Kondo - Beitrag des Grundzustandes sukzessive zu tiefen Temperaturen und es bildet sich langreichweitige magnetische Ordnung aus. Dagegen steigt das Maximum des mit $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ gekennzeichneten $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ - KF - Beitrags mit zunehmender Galliumkonzentration kontinuierlich auf einen Wert von 22.6 K für $x = 1$ an, bevor es mit der Schottky - artigen Anomalie verschmilzt (siehe Tabelle 5.5). Diese Überlagerung führt zu einem enormen Anstieg der $\Delta C(T)$ - Intensität bei $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$,

5. $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

| $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ | $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ (K) | $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ (K) | T_{Rln2} (K) | T_{Rln4} (K) | α | T_{N} |
|---|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------|----------------|
| $x = 0$ | 4.2 | 39.0 | 2.6 | 21.1 | 8.1 | - |
| $x = 0.15$ | 6.2 | 46.7 | 2.9 | 25.2 | 8.7 | 0.7 |
| $x = 0.5$ | 11.6 | 44.6 | 3.2 | 28.9 | 9.0 | 1.5 |
| $x = 1$ | 22.6 | 49.0 | 5.6 | 40.0 | 7.1 | 2.7 |
| $x = 2$ | - | 39.7 | 2.4 | 43.3 | 18.0 | 1.3 |
| $x = 3$ | - | 42.2 | 2.8 | 59.0 | 21.0 | 0.7 |
| $x = 4$ | - | 48.4 | 1.5 | 69.0 | 46.0 | 0.6 |

Tabelle 5.5.: Auflistung der relevanten experimentellen Werte zur Bestimmung der konkurrierenden Interaktionen im System $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Aus den $\Delta C(T)$ -Daten wurden die Temperaturen der beiden auftretenden Anomalien $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ und $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ sowie die Néel-Temperatur T_{N} bestimmt. $\Delta S(T)$ liefert die Werte für T_{Rln2} , T_{Rln4} sowie deren Verhältnis α .

die schließlich für die Verbindung CeNi_9Ga_4 eine reine Schottky - Verteilung ausbildet (siehe hierfür Abbildung 5.13 c)). Während die Intensität in $\Delta C(T)$ somit stark von x abhängt kann für $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit beobachtet werden (siehe Tabelle 5.5). Aufgrund der engen Beziehung von $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ zum Γ_6 -Dublett lassen die Ergebnisse annähernd konstante KF-Aufspaltungen Δ_{1-3} für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) vermuten. Das Verschmelzen der Anomalien in $\Delta C(T)$ zusammen mit dem Auftreten magnetischer Ordnung sind ein erster klarer Hinweis auf signifikante Änderungen der effektiven Grundzustandsentartung der Ce^{3+} -Ionen. Somit scheint auch in diesem System die Reduzierung der Kondo-Energie mit einer Änderung der KF-Aufspaltung einherzugehen.

Die Abnahme von T_{K} mit steigendem Galliumanteil lässt sich anhand einer detaillierteren Betrachtung der Intensität des magnetischen Phasenübergangs in $\Delta C(T)$ bestätigen. Mit Hilfe der Höhe dieses Maximums sowie der Néel-Temperatur T_{N} ist es möglich, T_{K} für die jeweilige Verbindung abzuschätzen [182]. Auf der galliumarmen Seite in Abbildung 5.11 a) bewirken die Kondo-Fluktuationen zunächst einen deutlichen Intensitätsanstieg sowie eine Verbreiterung der betroffenen Anomalie [183]. Mit zunehmendem Galliumgehalt verschiebt sich der Kondo-Beitrag zu tiefen Temperaturen und die Intensität der magnetischen Anomalie steigt kontinuierlich bis auf einen Wert von 11.5 J/molK bei $x = 1$ an. Nach Besnus *et al.* lässt sich somit ein Absinken der Kondo-Temperatur von etwa 1.3 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.85}\text{Ga}_{0.15}$

auf 0.5 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_3\text{Ga}$ abschätzen. Dagegen werden auf der galliumreichen Seite (siehe Abbildung 5.11 b)) Maximalwerte nahe $\Delta C = 3/2R = 12.5 \text{ J/molK}$ erreicht. Diese Werte entsprechen nahezu den Erwartungen einer einfachen Molekularfeldberechnung für ein normales magnetisches Zweiniveausystem, für das Kondo-Fluktuationen vernachlässigbar sind [184].

Diese qualitativen Abschätzungen bezüglich der Kondo-Energie sollen im Folgenden mit Hilfe theoretischer Anpassungen bestätigt werden. Zur Beschreibung der $\Delta C(T)$ -Daten bedient man sich einer Kombination aus dem bereits 1975 von Schotte & Schotte entwickelten „resonant-level“-Modell [185] und eines Molekularfeldansatzes zur Beschreibung von langreichweitiger magnetischer Ordnung [186, 187]. Schotte & Schotte gelang es mit Hilfe ihres Modells näherungsweise die spezifische Wärme eines Kondo-Systems mit Spin 1/2 zu beschreiben [185]. Unter Annahme einer Lorentzverteilung der Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermi-Kante mit der Breite $\Delta = k_B T_K$ und unter Abwesenheit von externen Magnetfeldern gelangten sie für die spezifische Wärme zu dem Ergebnis

$$C_{\text{imp}} = R \frac{\Delta}{\pi k_B T} \left(1 - \frac{\Delta}{2\pi k_B T} \psi' \left[\frac{1}{2} + \frac{\Delta}{2\pi k_B T} \right] \right) \quad (5.1)$$

mit der Ableitung der Digammafunktion ψ' . Um dieses Modell auch auf magnetische Kondo-Systeme, wie sie in der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ vorliegen, anwenden zu können, erfolgte eine Kombination des „resonant-level“-Modells mit einer auf Molekularfeldberechnungen basierenden Näherung [186]. Aus dieser Verknüpfung erfolgt für den magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme

$$\Delta C = 2k_B R e \left\{ \frac{z}{T} \left[1 - \left(\frac{z}{T} - \frac{\partial z}{\partial T} \right) \psi' \left(\frac{1}{2} - \frac{z}{T} \right) \right] \right\} \quad (5.2)$$

wobei $z = k_B T_K + iE(T)/2\pi k_B$ von der Kondo-Temperatur T_K und der Zeemann-Energie E abhängt. Da es sich bei den Ausdrücken für die Zeemann-Energie $E(T)$ sowie der in ihr verknüpften Magnetisierung $M(T)$ um implizite Ausdrücke handelt (siehe hierfür Referenz [28]), muss die spezifische Wärme aus Gleichung 5.2 numerisch berechnet werden.

Da diese Modellrechnungen allerdings keinerlei kurzreichweitige, magnetische Korrelationen oder Fluktuationen berücksichtigen, ist eine erfolgreiche Beschreibung

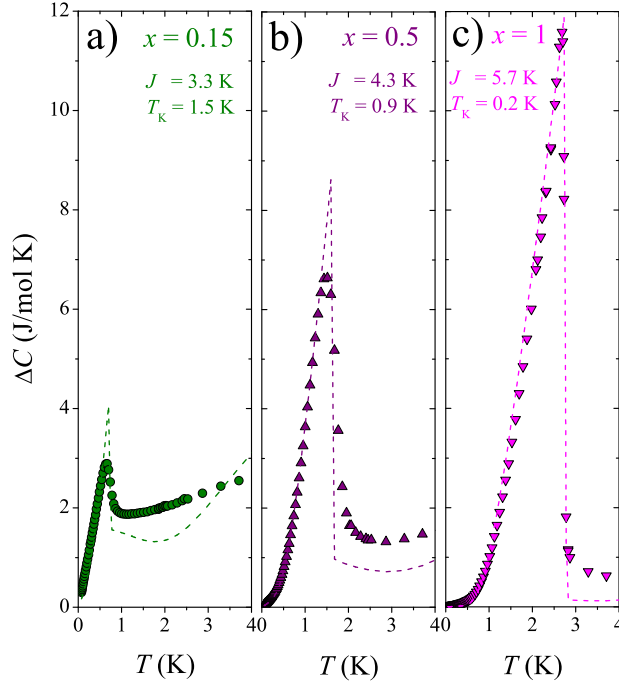


Abbildung 5.12.: Vergleich des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0.15 \leq x \leq 1$) mit theoretischen Anpassungen entsprechend dem „resonant-level“-Modell nach Schotte & Schotte für Temperaturen unterhalb von 4 K (siehe Text) [185]. Die aus dieser Anpassung gewonnenen Werte für die Austauschwechselwirkung \mathcal{J} sowie die Kondo-Temperatur T_K sind im oberen Bereich der einzelnen Teilabbildungen angegeben.

der experimentellen Daten nicht über den gesamten Temperaturbereich möglich. Gleichwohl lässt sich mit diesem Ansatz die konzentrationsabhängige Entwicklung der auftretenden Anomalie in $\Delta C(T)$ wiedergeben. Die Ergebnisse für die Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0.15 \leq x \leq 1$) sind in Abbildung 5.12 für Temperaturen bis 4 K graphisch dargestellt. Der mit zunehmendem Galliumgehalt beobachtete Intensitätsanstieg des magnetischen Phasenübergangs sowie dessen Verbreiterung lassen sich mit Hilfe der s - f -Austauschwechselwirkung \mathcal{J} sowie T_K beschreiben. Allerdings ist ein magnetischer Zustand nur möglich wenn für das Verhältnis dieser beiden Größen $|\mathcal{J}|/T_K > \pi/2$ gilt [188]. Für die Verbindung mit der nominellen Galliumkonzentration von $x = 0.15$ wird die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Vorhersagen dieses Modells erreicht, wenn $\mathcal{J} = 3.3$ K und $T_K = 1.5$ K beträgt (Abbildung 5.12 a)). Mit steigendem Galli-

umanteil wächst \mathcal{J} zunächst auf 5.7 K für $x = 1$ an, bevor eine Minderung auf 1.5 K für $x = 3$ beobachtet werden kann (siehe Tabelle 5.6). Für Galliumkonzentrationen $x > 1$ lässt sich das „resonant-level“-Modell nicht mehr erfolgreich anwenden, da sich diese Verbindungen im Doniach-Bild bereits links vom T_N -Maximum befinden und hier die Kondo-Energie verschwindende Werte annimmt. Diese Unstetigkeit in der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschwechselwirkung lässt sich mit Hilfe der kristallographischen Ergebnisse erklären (siehe Abbildung 5.2), denn auch das Elementarzellenvolumen V weist um $x = 1$ ein Extremum auf. Somit geht das Verhalten von \mathcal{J} konform mit einer einsetzenden Reduktion von V , gefolgt von einem drastischen Anstieg für $x > 1$. Die substanzielle Abnahme der Kondo-Temperatur mit ansteigendem Galliumgehalt von 1.5 K für $x = 1$ auf verschwindend geringe Werte für $x > 1$, lässt sich allerdings nicht mit diesen Diskontinuitäten in Einklang bringen. Lediglich der Konzentrationsbereich in dem T_K abklingt entspricht in etwa den Wendepunkten aus $\mathcal{J}(x)$ bzw. $V(x)$.

Vergleichbar zu dem Energieschema, das beim Kondo-Effekt durch Hybridisierung der $4f$ -Elektronen mit den Leitungselektronen entsteht, liefert die thermische Population der KF-Niveaus ebenfalls einen markanten Beitrag zur spezifischen Wärme. Diese sogenannten Schottky-Anomalien ermöglichen die Bestimmung der energetischen Lagen der KF-Niveaus des Ce^{3+} -Multipletts.

Beispielhaft hierfür sind in Abbildung 5.13 für die untersuchte Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ die theoretischen Schottky-Anpassungen der KF-Beiträge zur spezifischen Wärme für die Verbindungen a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.5}\text{Ga}_{0.5}$, b) $\text{CeNi}_9\text{GeGa}_3$ und c) CeNi_9Ga_4 gezeigt. Während die gestrichelte Linie in a) im Tieftemperaturbereich um die Ergebnisse aus Abbildung 5.12 erweitert wurden, bestehen die gestrichelten Linien in b) und c) aufgrund der Natur der magnetischen Anomalien unterhalb von 1 K lediglich aus einer Schottky-Anpassung des Hochtemperaturmaximums. Die resultierenden KF-Energien sind für die ausgewählten Verbindungen in den Inserts der Abbildungen 5.13 a), b) und c) als KF-Schemas eingezeichnet. Für die restlichen Vertreter der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0.15 \leq x \leq 4$) wurden die Ergebnisse in Tabelle 5.6 aufgelistet.

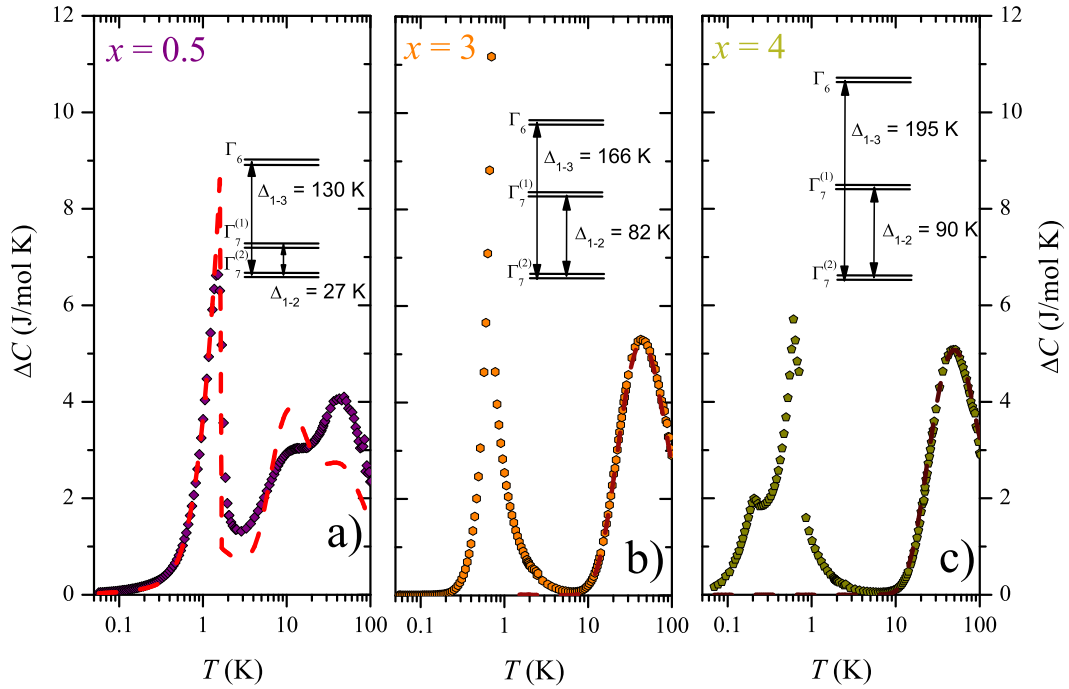


Abbildung 5.13.: Temperaturabhängige Darstellung des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ für a) $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.5}\text{Ga}_{0.5}$, b) $\text{CeNi}_9\text{GeGa}_3$ und c) CeNi_9Ga_4 für Temperaturen von 0.06 K bis 100 K. Die gestrichelten Linien repräsentieren für a) theoretische Daten, die aus einer kombinierten Anpassung basierend auf dem „resonant-level“-Modell [185] und einer Schottky-Anomalie hervorgehen. Aufgrund des magnetischen Tieftemperaturverhaltens der Verbindungen $\text{CeNi}_9\text{GeGa}_3$ und CeNi_9Ga_4 bestehen die gestrichelten Linien in b) und c) lediglich aus einer Schottky-Anpassung für den Hochtemperaturbereich. In den Inserts sind die jeweiligen aus den Anpassungen gewonnenen KF-Schemas der Verbindungen graphisch dargestellt.

Für $x = 0.5$ bildet sich bei ca. 44 K ein ausgeprägtes Maximum aus, welches bei etwa 11.6 K durch eine deutlich hervortretende Schulter erweitert wird (siehe Abbildung 5.13 a)). Diese Doppelstruktur lässt darauf schließen, dass bei Betrachtung der energetischen Lagen der beiden angeregten KF-Zustände $\Gamma_7^{(1)}$ und Γ_6 markante Unterschiede auftreten. Diese Vermutung wird durch das, aus der Schottky-Anpassung resultierende KF-Schema bestätigt. Dieses ist im Insert der Abbildung 5.13 a) dargestellt. Während zwischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand Δ_{1-2} eine Energiedifferenz von etwa 27 K besteht, erfolgt für das energiereichste Kramer-Dublett eine Aufspaltung zum Grundzustand Δ_{1-3} von ca. 130 K. Mit steigender Galliumkonzentration wächst Δ_{1-2} sukzessive auf einen Wert von

| CeNi ₉ Ge _{4-x} Ga _x | \mathcal{J} (K) | T_K (K) | Δ_{1-2} (K) | Δ_{1-3} (K) |
|---|-------------------|-----------|--------------------|--------------------|
| $x = 0.15$ | 3.3 | 1.5 | 16 | 120 |
| $x = 0.5$ | 4.3 | 0.9 | 27 | 130 |
| $x = 1$ | 5.7 | 0.2 | 40 | 170 |
| $x = 2$ | 2.8 | - | 75 | 150 |
| $x = 3$ | 1.5 | - | 82 | 166 |
| $x = 4$ | - | - | 90 | 195 |

Tabelle 5.6.: Ergebnisse der theoretischen Anpassungen des magnetischen Beitrags zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ für die Mischungsreihe CeNi₉Ge_{4-x}Ga_x ($0.15 \leq x \leq 4$). Neben den ermittelten Werten für \mathcal{J} und T_K , wie sie aus einer Tieftemperaturanpassung hervorgehen sind zusätzlich die, aus den Schottky-Anomalien bestimmten diskreten Energieniveaus Δ_{1-2} und Δ_{1-3} angegeben.

etwa 90 K für CeNi₉Ga₄ an. Dieser Anstieg resultiert schließlich in einer Verschmelzung beider KF-Anomalien. Als Folge dieser Überlagerung bildet sich für die Verbindungen mit einer Galliumkonzentration $x > 1$ lediglich eine einzelne Schottky-Anomalie aus (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 5.13 b) und c)).

Zusammen mit den Ergebnissen zur Kondo-Energie zeigen die hier ermittelten KF-Schemas eindeutig, dass die kontinuierliche Reduktion von T_K in CeNi₉Ge_{4-x}Ga_x von einer sofortigen $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ -Aufspaltung begleitet wird. Somit ist das Auftreten der langreichweitigen magnetischen Ordnung in diesem Probensystem nicht alleine auf eine Änderung im Gleichgewicht zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung zurückzuführen. Auch hier spielen KF-Einflüsse bei der Ausbildung der Grundzustände eine entscheidende Rolle und dürfen nicht vernachlässigt werden.

Diese These wird durch die charakteristischen Temperaturen $T_{R \ln 2}$ und $T_{R \ln 4}$, die aus der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ ermittelt wurden, bekräftigt. Beide Kenngrößen sind in Abbildung 5.14 in Abhängigkeit von der Galliumkonzentration x aufgetragen. Aufgrund der geringen $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ -Aufspaltung in CeNi₉Ge₄ wird die Temperatur für ein typisches Zweiniveausystem ($T_{R \ln 2}$) bereits bei etwa 2 K, die für ein Vierniveausystem ($T_{R \ln 4}$) bei ca. 20 K erreicht [33]. Dagegen erreicht die Entropie der ternären Verbindung CeNi₉Ga₄ den Wert des ersten angeregten Kramer-Dubletts $\Gamma_7^{(1)}$ erst bei etwa 70 K (siehe Insert in Abbildung 5.7). Betrachtet man

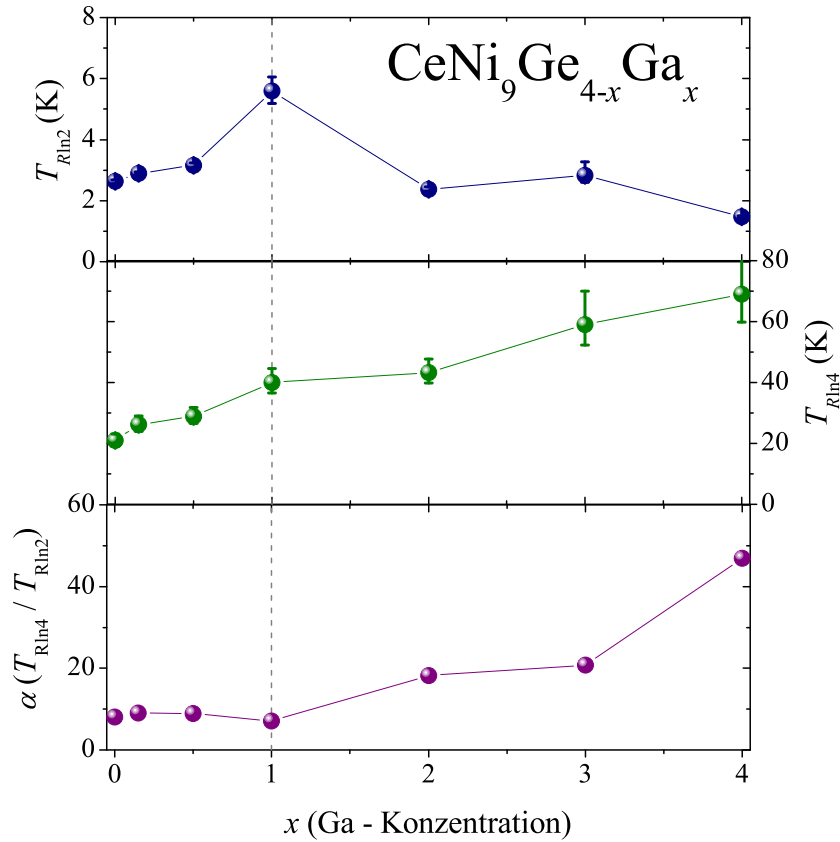


Abbildung 5.14.: Graphische Darstellung der magnetischen Entropieergebnisse in Abhängigkeit von der Galliumkonzentration x . Neben den Temperaturen für ein Zweiniveau- ($T_{R\ln 2}$) bzw. Vierniveausystem ($T_{R\ln 4}$) ist auch das Entropieverhältnis $\alpha = T_{R\ln 4} / T_{R\ln 2}$ aufgetragen.

die Konzentrationsabhängigkeit der beiden charakteristischen Temperaturen für das gesamte Probensystem $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$), so ist ein sukzessives Verschieben von $T_{R\ln 4}$ zu höheren Temperaturen festzustellen. Diese Beobachtungen bekräftigen die aufgestellte These, dass die kontinuierliche Substitution von Germanium durch Gallium zu einer signifikanten Änderung der KF-Schemas führt. Um die dominierende Wechselwirkung, welche das System in Richtung eines langreichweitig magnetisch ordnenden Grundzustands treibt zu erfassen, wurde auch für diese Mischungsreihe der in dieser Arbeit neu eingeführte thermodynamische Parameter $\alpha = T_{R\ln 4} / T_{R\ln 2}$ bestimmt [144]. Diese makroskopische Größe ist ebenfalls in Abbildung 5.14 in Abhängigkeit von der Galliumkonzentration x aufgetra-

gen. Ausgehend von dem effektiv vierfach entarteten Grundzustand in CeNi_9Ge_4 mit einem α -Verhältnis von 8.1 erfolgt durch kontinuierlichen Einbau von Gallium auf den Germaniumplätzen ein Anstieg des α -Wertes auf etwa 46 für die Verbindung CeNi_9Ga_4 . Ein derartiges Anwachsen von α steht in enger Verbindung zu einer unverzüglichen Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts in zwei separate Kramer-Dubletts [144]. Bereits bei geringstem Dotierungsgrad scheint die Aufspaltung dieses Quartetts so stark zu sein, dass die Kondo-Fluktuationen nicht mehr in der Lage sind beide KF-Zustände abzuschirmen und sich langreichweitige magnetische Ordnung ausbilden kann. Andernfalls würde man eine Reduzierung des α -Verhältnisses erwarten, wie es in **Kapitel 4.3** für die pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) beobachtet wurde.

5.4. Elektrischer Widerstand

Der konzentrationsabhängige Übergang von unkonventionellem FF-Verhalten mit NFF-Merkmalen in CeNi_9Ge_4 zu langreichweitiger magnetischer Ordnung innerhalb des Systems $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ wird auch im spezifischen elektrischen Widerstand $\rho(T)$ beobachtet. Zunächst wird auch in diesem Abschnitt das Verhalten der beiden neuen 1-9-4 Verbindungen LaNi_9Ga_4 und CeNi_9Ga_4 behandelt.

In Abbildung 5.15 ist der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ der beiden ternären Verbindungen semilogarithmisch für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 400 K aufgetragen. Hierbei zeigt $\rho(T)$ der Lanthanverbindung die typische Temperaturabhängigkeit eines paramagnetischen, intermetallischen Systems, welches durch schwach korrelierte 3d-Elektronen gekennzeichnet ist. Dies spiegelt sich oberhalb von 170 K durch Abweichungen vom Bloch-Grüneisen Verhalten (siehe Gleichung 4.3) wider. Ausschlaggebend hierfür sind die Auswirkungen eines zusätzlichen Elektron-Elektron-Streubeitrags ρ_{el-el} zum Gesamtwiderstand [35]. Ein Vergleich mit der isostrukturellen Verbindung LaNi_9Si_4 (siehe **Kapitel 4.4**) deutet innerhalb dieses Temperaturbereichs auf ρ_{el-el} -Beiträge von vergleichbarer Größenordnung hin. Dies geht einher mit entsprechenden Sommerfeld-Koeffizienten von

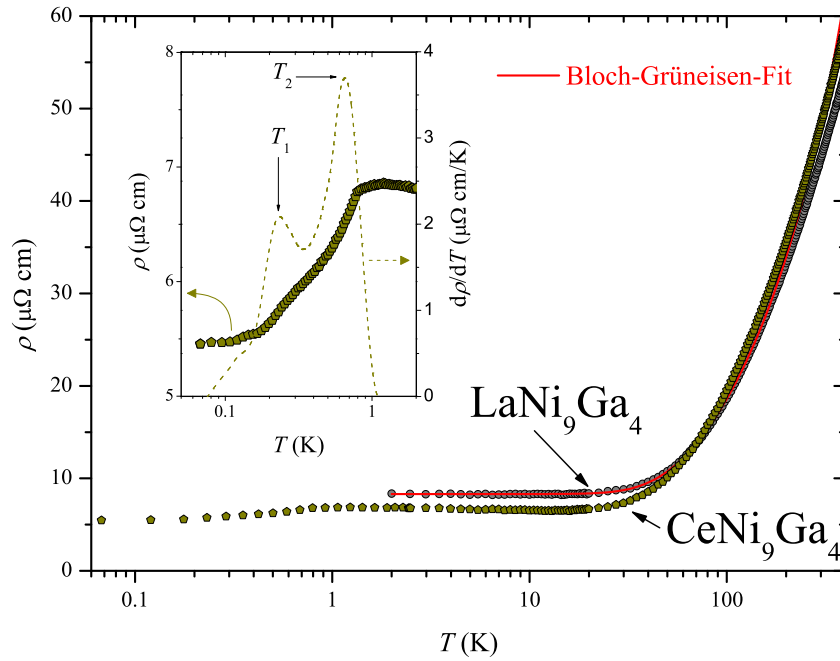


Abbildung 5.15.: Semilogarithmische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der beiden ternären Verbindungen LaNi_9Ga_4 und CeNi_9Ga_4 für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 400 K. Die $\rho(T)$ -Daten der Lanthanverbindung lassen sich unterhalb von 170 K mit Hilfe eines Bloch-Grüneisen-Gesetzes anpassen (durchgezogene Linie). Im Insert ist für tiefe Temperaturen ($0.06 \text{ K} \leq T \leq 2 \text{ K}$) ein Vergleich zwischen $\rho(T)$ (linke Achse) und $\partial\rho/\partial T$ (rechte Achse) der Verbindung CeNi_9Ga_4 aufgetragen.

etwa 30 mJ/molK^2 und impliziert somit konvergierende Werte für die jeweiligen Zustandsdichten am Fermi-Niveau $\mathcal{N}(E_F)$. Unterhalb von 150 K liegt auch für die Lanthanverbindung LaNi_9Ga_4 eine gute Übereinstimmung zwischen den $\rho(T)$ -Daten und der Bloch-Grüneisen-Anpassung vor und $\rho(T)$ fällt, wie für metallische Systeme erwartet, mit sinkender Temperatur ab. Erst unterhalb von 20 K kommt die typische Sättigung mit einem Restwiderstand $\rho_0 \simeq 8.3 \mu\Omega\text{cm}$ zum Vorschein. Der Widerstand stark korrelierter Cerverbindungen ist normalerweise durch einen ausgeprägten magnetischen Streubeitrag der $4f$ -Elektronen gekennzeichnet. Ausführlich wurde ein derartiges Verhalten bereits in **Kapitel 4.4** für die beiden ternären Verbindungen CeNi_9Ge_4 und CeNi_9Si_4 untersucht. Gänzlich anders verhält sich dagegen das Widerstandsverhalten der Verbindung CeNi_9Ga_4 . In diesem Fall lässt $\rho(T)$ typische SF-Charakteristika, wie ein Kondo-Minimum oder ein Kohä-

renzmaximum vollkommen vermissen [145]. Wie aus Abbildung 5.15 hervorgeht, ähnelt $\rho(T)$ oberhalb von 2 K stattdessen stark dem Widerstand seiner homologen Lanthanverbindung. Erst für tiefe Temperaturen $T < 1$ K lässt sich ein starkes Abknicken im Widerstand beobachten (siehe Insert Abbildung 5.15). Diese Diskontinuität ist ein eindeutiges Anzeichen auf langreichweitige magnetische Ordnung im Tieftemperaturbereich.

Um magnetische Phasenübergänge auch im Widerstandsverhalten besser sichtbar zu machen, wurde im Insert der Abbildung 5.15 für Temperaturen von 0.06 K bis 2 K ein Vergleich zwischen ρ vs. $\ln T$ und $\partial\rho/\partial T$ vs. $\ln T$ aufgestellt. Während der Sprung in $\rho(T)$ unterhalb von 1 K bereits die Existenz eines Übergangs erahnen lässt, bringt die erste Ableitung des Widerstands $\partial\rho(T)/\partial T$ zwei separate Unregelmäßigkeiten bei $T_2 \approx 0.6$ K und $T_1 \approx 0.2$ K zum Vorschein. Beide Temperaturen stehen dabei im Einklang zu den Ergebnissen aus magnetischer Suszeptibilität und spezifischer Wärme [189] und bekräftigen somit die Hypothese einer komplexen magnetischen Struktur unterhalb von 1 K. Desweiteren verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit von $\rho(T)$, dass es sich bei der Verbindung CeNi_9Ga_4 um ein RKKY-Metall mit vernachlässigbarer Kondo-Energie handelt.

Der Übergang von ungewöhnlichem SF-Verhalten in CeNi_9Ge_4 zu einem, von magnetischer Ordnung dominierten metallischen Verhalten in CeNi_9Ga_4 , soll mit Hilfe der spezifischen Widerstände der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ genauer untersucht werden. Diese sind in Abbildung 5.16 semilogarithmisch für einen Temperaturbereich zwischen 0.05 K und 400 K aufgetragen.

Auf der germaniumreichen Seite ($x < 1$) ist der Widerstandsverlauf der Cerverbindungen geprägt durch ein Kondo-Minimum bei etwa 30 K gefolgt von einem logarithmischen Anstieg in Richtung tiefer Temperaturen (siehe Abbildung 5.16 a)). Bei genauerer Betrachtung verschiebt T_{\min} kontinuierlich mit steigendem Substitutionsgrad von 31.9 K für CeNi_9Ge_4 zu 28.2 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.5}\text{Ga}_{0.5}$, bevor für $x \geq 1$ das Minimum vollständig verschwindet und sich oberhalb von 2 K rein metallisches Verhalten ausbildet. Dies ist ein weiteres Indiz für eine Absenkung der Hybridisierung durch sukzessive Substitution von Germanium durch Gallium in die-

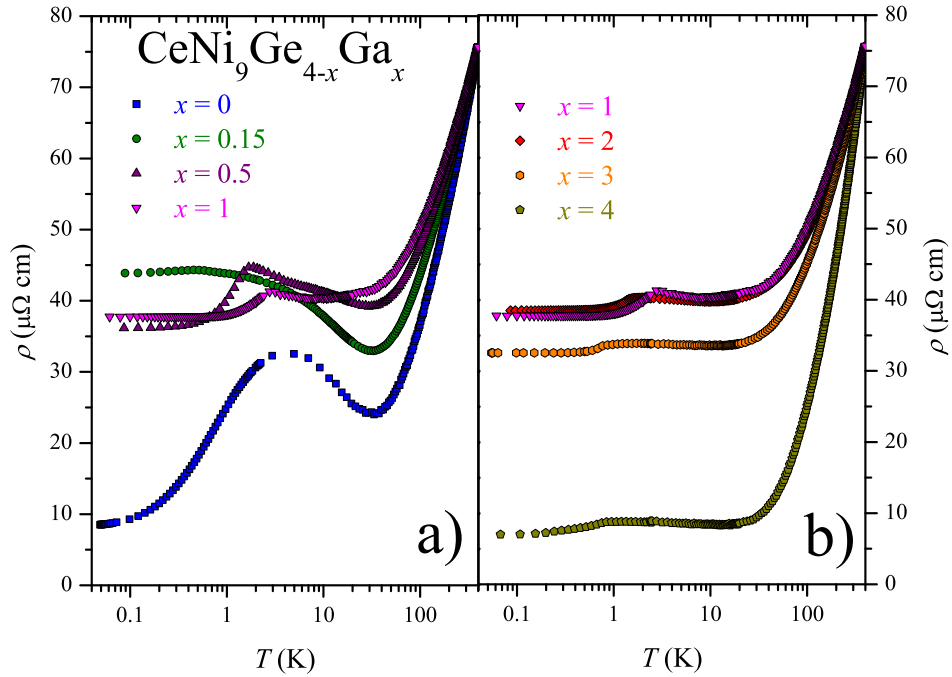


Abbildung 5.16.: Halblogarithmische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) über mehr als vier Temperaturdekaden.

sem System.

Bei tiefen Temperaturen weist $\rho(T)$ für sämtliche Cerverbindungen einen Sprung auf, der auf langreichweitige magnetische Ordnung hindeutet. Dieser steht im Einklang mit der Beobachtung eines ausgeprägten antiferromagnetischen Übergangs in den Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der spezifischen Wärme. Mehrere Übergänge, wie sie für CeNi_9Ga_4 gefunden wurden, lassen sich allerdings auch in $\rho(T)$ für keine der pseudo-ternären Verbindungen erschließen. Desweiteren kann im Tieftemperaturbereich ($T < 10$ K) bereits bei geringster substitutioneller Unordnung ($x = 0.15$) eine vollkommene Unterdrückung des Kohärenzmaximums T^* sowie ein drastischer Anstieg des Restwiderstands ρ_0 beobachtet werden. Letzterer steigt zunächst von $8.3 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 0$ auf $44.1 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 0.15$ an, bevor die langreichweitige magnetische Ordnung zu einer leichten Abschwächung von ρ_0 führt. Für steigende Galliumkonzentrationen ($x \geq 2$) ist allerdings eine deutliche Reduktion von ρ_0 auf $6.5 \mu\Omega\text{cm}$ für $x = 4$ ersichtlich. Dagegen folgt die Konzen-

trationsabhängigkeit von ρ_0 der entsprechenden Lanthanserie über den gesamten Substitutionsbereich annähernd dem Verhalten einer herkömmlichen Nordheim-Verteilung [151]. Somit kann für das Probensystem $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$, vergleichbar zu den Ergebnissen in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ [143], substitutionsbedingte Unordnung als Ursache für den asymmetrischen Anstieg von ρ_0 ausgeschlossen werden.

Unter Berücksichtigung der Entropieergebnisse in Abbildung 5.14 deutet auch in diesem System alles darauf hin, dass bereits eine minimale Verringerung der lokalen Symmetrie am Cerion und eine damit verbundene Reduzierung ihrer effektiven Spinrentartung den Kohärenzzustand vollständig unterdrückt.

5.5. Thermokraft

Vorangegangene Entropiestudien sowie der drastische Anstieg von ρ_0 für substituierte Verbindungen mit $x \leq 0.15$ suggerieren für das System $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ eine Abnahme der Kondo-Temperatur, die von einer sofortigen Reduktion der effektiven Grundzustandsentartung von $\mathfrak{N} \leq 4$ für $x = 0$ auf $\mathfrak{N} = 2$ bereits bei $x = 0.15$ begleitet wird. Um dieses vermutete Szenario weiter zu fundieren, dienen Messungen der Thermokraft $S(T)$ als ideale Ergänzung, da mit Hilfe der Intensität der Thermokraftanomalien direkt auf die Multiplizität des Grundzustands geschlossen werden kann [160, 161, 143].

Erste $S(T)$ -Ergebnisse der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ sind in Abbildung 5.17 halblogarithmisch über einen Temperaturbereich von 2 K bis 300 K aufgetragen. Für die ternäre Verbindung CeNi_9Ge_4 zeichnet sich $S(T)$ durch typisches SF-Verhalten, mit zwei ausgeprägten Maxima bei $T_{\text{max}}^{\text{hoch}} \approx 45$ K und $T_{\text{max}}^{\text{tief}} \approx 6.8$ K aus. Dabei können die Positionen der Extrema genutzt werden, um die charakteristischen Energieskalen der entsprechenden Verbindung zu ermitteln [166]. Je nach Verhältnis der konkurrierenden Wechselwirkungen zeichnet sich $S(T)$ durch signifikante Kurvenformen aus [158]. Für CeNi_9Ge_4 lässt sich der positive Beitrag bei hohen Temperaturen den Kondo-Wechselwirkungen der Leitungselektronen mit dem gesamten KF-Multiplett zuordnen. Infolgedessen liefert $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ einen Anhalts-

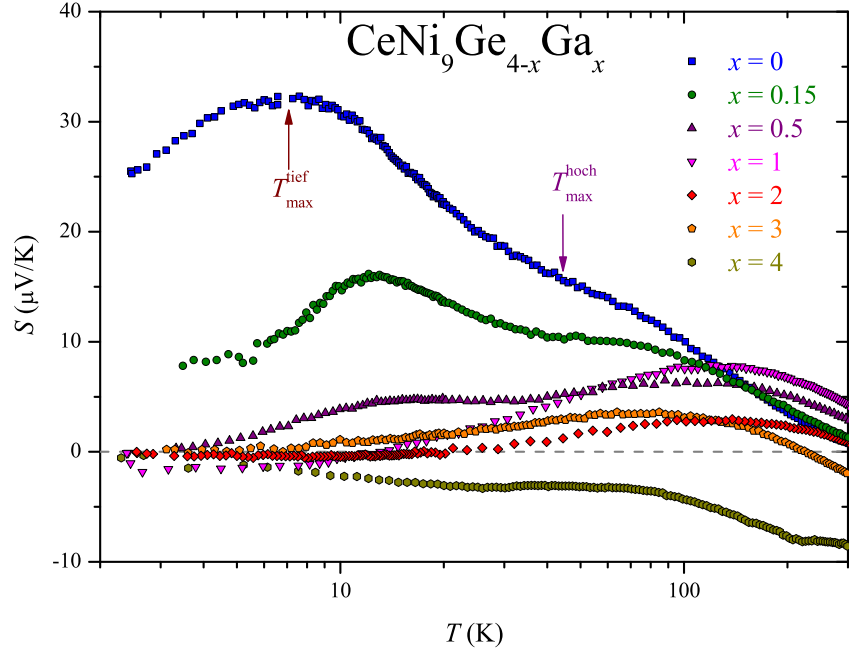


Abbildung 5.17.: Semilogarithmische Darstellung der Thermokraft $S(T)$ der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$).

punkt bezüglich der gesamten KF-Aufspaltung Δ_{1-3} (siehe Gleichung 4.6) [167]. Darüberhinaus lässt sich das zweite Extremum bei $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ mit Kondo-Interaktionen am niederenergetischen $\Gamma_7^{(2)} - \Gamma_7^{(1)}$ -Quartett in Verbindung bringen. Das Maximum bei $T_{\text{max}}^{\text{tief}} \approx 6.8 \text{ K}$ entspricht in etwa der Kondo-Temperatur dieser Verbindung mit 3.5 K (siehe Gleichung 4.7) [167].

Die Dotierung von Germanium durch Gallium bringt bei tiefen Temperaturen einen zusätzlichen negativen Beitrag zur Thermokraft zum Vorschein. Dieser entsteht gemäß der Theorie von Fischer durch inelastische Streuung der Leitungselektronen an lokalisierten $4f$ -Momenten, die über den RKKY-Mechanismus untereinander wechselwirken [190]. Da nunmehr lediglich die Leitungselektronen mit der richtigen Energie in relevantem Ausmaß mit den f -Orbitalen wechselwirken, nimmt die Zustandsdichte an der Fermi-Kante und somit auch $S(T)$ stark ab [191, 192]. Diese Abschwächung hat einen Vorzeichenwechsel in $S(T)$ von positiven Werten bei hohen Temperaturen zu negativen Werten bei tiefen Temperaturen zur Folge. Die für $x > 0.5$ beobachtete Temperatur des Minimums kann mit der Stärke

der RKKY-Wechselwirkung zwischen den $4f$ -Momenten in Verbindung gebracht werden [193] und belegt das Auftreten eines magnetischen Phasenübergangs in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ unterhalb von 4 K.

Zusätzlich bewirkt die sukzessive Substitution von Germanium durch Gallium eine drastische Änderung der Temperaturabhängigkeit von $S(T)$. Der beobachtete Trend steht dabei im Einklang mit den Ergebnissen aus $\Delta C(T)$ (siehe Abbildung 5.11). Sowohl in $\Delta C(T)$ als auch in $S(T)$ bleibt die Position des oberen Maximums $T_{\text{max}}^{\text{hoch}}$ über den gesamten Konzentrationsbereich annähernd unverändert und lässt damit auf eine konstante Gesamtaufspaltung des KF-Multipletts Δ_{1-3} schließen [167]. Im Gegensatz dazu verschiebt $T_{\text{max}}^{\text{tief}}$ mit steigendem x von etwa 6.8 K für CeNi_9Ge_4 auf etwa 15.3 K für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{3.5}\text{Ga}_{0.5}$, bevor es für $x \geq 1$ vollständig verschwindet. In diesem Fall ist dieses Verhalten auf eine Erhöhung der energetischen Aufspaltung Δ_{1-2} bei paralleler Reduktion der Kondo-Energie zurückzuführen [29]. Somit gewinnt der negative RKKY-Beitrag zusehends an Gewicht und positive Anomalien lassen sich nicht mehr beobachten. Stattdessen weist $S(T)$ für die ternäre Verbindung CeNi_9Ga_4 über den gesamten Temperaturbereich negative Werte auf und ähnelt damit sehr stark dem Verhalten gewöhnlicher Metalle [157]. Da der Kondo-Beitrag in $S(T)$ mit der magnetischen Entropie der Quasiteilchen in Beziehung steht [164], spiegelt sich die Multiplizität des Grundzustands auch in der Intensität des globalen Kondo-Maximums in $S(T)$ wider [160, 161]. Ausgehend von einer effektiven vierfachen Entartung in CeNi_9Ge_4 mit $S_{\text{max}} \approx 32 \mu\text{V/K}$ zeigt sich für $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ bereits bei geringstem Dotierungsgrad eine drastische Abnahme der Intensität um einen Faktor 2 auf $S_{\text{max}} \approx 16 \mu\text{V/K}$ für $x = 0.15$. Dieses Verhältnis ist gerade charakteristisch für einen Übergang von einem $SU(4)$ - zu einem $SU(2)$ -Anderson-Modell [143] und untermauert die vorangegangenen Überlegungen bezüglich einer sofortigen Reduktion von \mathfrak{N} in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$.

5.6. Diskussion und Schlussfolgerung

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen zwei neue, stöchiometrisch geordnete Vertreter der 1-9-4-Familie phasenrein zu synthetisieren. Sowohl die Verbindung LaNi_9Ga_4 als auch ihre Cerhomologe kristallisieren, charakteristisch für diese Substanzklasse im LaFe_9Si_4 -Strukturtyp [113] in der Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr. 140).

Die physikalischen Eigenschaften im Tieftemperaturverhalten der ternären Verbindung LaNi_9Ga_4 weisen starke Ähnlichkeiten zu den Temperaturabhängigkeiten ihrer Verwandten Germanium- bzw. Silizium homologen auf (siehe **Kapitel 4**). Somit lässt sich auch diese ternäre Lanthanverbindung als ein durch Pauli-Paramagnetismus gekennzeichnetes System mit lediglich schwach korrelierten $3d$ -Elektronen beschreiben.

Dagegen führt die vollständige Besetzung der $16l$ -Wyckhoff-Position durch Gallium innerhalb der Cersysteme zu einer signifikanten Änderung der Grundzustandseigenschaften. Dieser zeichnet sich für die Verbindung CeNi_9Ga_4 , aufgrund einer geringen Hybridisierungsstärke, durch langreichweitige magnetische Ordnung aus. Allerdings bildet sich in diesem speziellen Fall, im Gegensatz zu den meisten magnetischen Kondo-Systemen, nicht nur ein einfacher antiferromagnetischer Phasenübergang aus. Stattdessen belegen detaillierte Messungen zur magnetischen Suszeptibilität, zur spezifischen Wärme und zum elektrischen Widerstand die Ausbildung zweier magnetischer Tieftemperaturanomalien unterhalb von 1 K. Die Temperaturabhängigkeiten der unterschiedlichen Messgrößen in Abbildung 5.18 lassen dem ersten Übergang bei $T_N \approx 0.6$ K einen antiferromagnetischen und dem zweiten bei $T_C \approx 0.2$ K einen ferromagnetischen Ursprung zuordnen. Magnetfeldabhängige Messungen der spezifischen Wärme lassen einen dritten Übergang bei ähnlichen Temperaturen vermuten. Um diese komplexe magnetische Struktur allerdings im Detail aufzuklären, sind zukünftig mikroskopische Untersuchungen an CeNi_9Ga_4 zwingend notwendig.

Auf Grundlage der vorgestellten experimentellen Daten, wurde in Anlehnung an

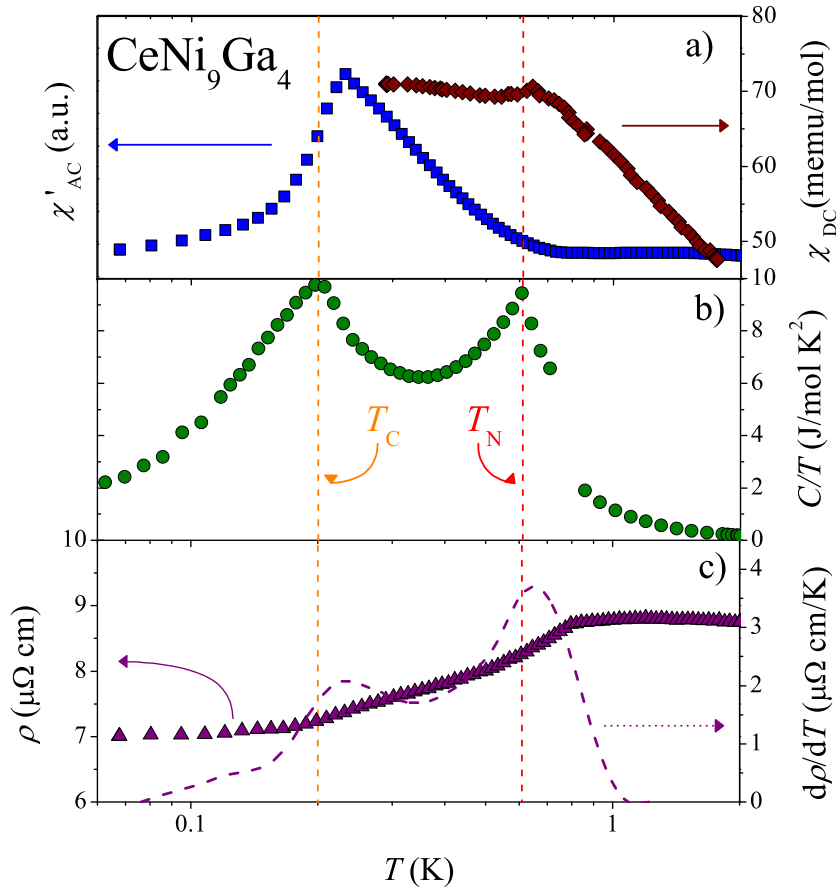


Abbildung 5.18.: Überblick der wesentlichen physikalischen Eigenschaften ($\chi_{\text{DC}}(T)$, $\chi'_{\text{AC}}(T)$, $C(T)/T$ und $\rho(T)$) der ternären Verbindung CeNi_9Ga_4 im Temperaturbereich der magnetischen Phasenübergänge.

das Doniach - Bild [62] für die pseudo-ternäre Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) ein magnetisches Phasendiagramm erstellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.19 graphisch dargestellt. Während die Néel-Temperatur T_{N} (Quadrat) anhand der ausgeprägten magnetischen Anomalien aus der spezifischen Wärme $C(T)$ und der magnetischen Suszeptibilität $\chi'_{\text{AC}}(T)$ ermittelt wurde, erfolgte die Abschätzung der FF-Temperatur T_{FF} der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 (Dreieck) über die Abweichung vom T^2 -Verhalten des Widerstands bei tiefen Temperaturen (vgl. Abbildung 4.13).

Der konzentrationsabhängige Verlauf von T_{N} ermöglicht eine Eingliederung der unterschiedlichen Verbindungen gemäß ihrer Hierarchie zwischen direkter Kondo-

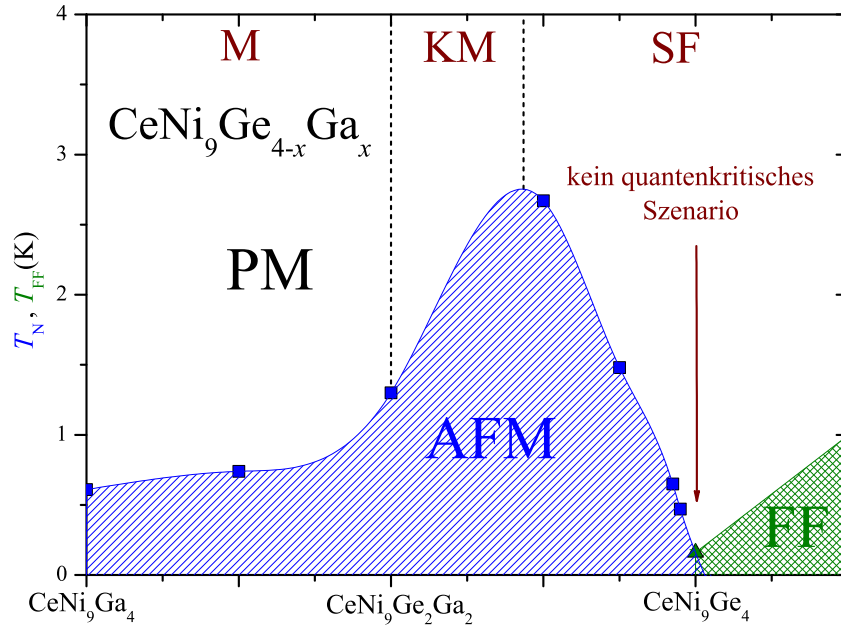


Abbildung 5.19.: Magnetisches Phasendiagramm der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Während die Quadrate die Néel-Temperatur T_N , wie sie aus den $C(T)/T$ - und $\chi'_{AC}(T)$ -Daten ermittelt wurde wiedergegeben, verkörpert das Dreieck die FF-Temperatur T_{FF} der $\rho(T)$ -Messungen. Im Grenzgebiet zwischen FF-Bereich und langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung (AFM) lässt sich keine Unterdrückung von T_N hin zum absoluten Temperaturnullpunkt und somit auch kein quantenkritisches Szenario beobachtet.

und indirekter RKKY-Wechselwirkung (siehe hierfür Abbildung 2.4)[64]. Wie von Doniach vorhergesagt wächst T_N zunächst für geringe Dotierungsgrade kontinuierlich bis auf einen Wert von etwa 2.6 K bei $x = 1$ an. Dieser Verlauf deutet darauf hin, dass es sich bei all diesen Verbindungen um SF-Systeme handelt, die sich durch einen magnetisch ordnenden Grundzustand auszeichnen. In diesem Bereich koexistieren die beiden konkurrierenden Energieskalen des Kondo-Effekts und der RKKY-Wechselwirkung in vergleichbarer Größenordnung. Mit zunehmender Galliumkonzentration erfolgt eine drastische Reduzierung von T_N , die auf den zusehends steigenden Einfluss der RKKY-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Diese Verbindungen sind durch das typische Verhalten magnetischer Kondo-Systeme (KM) gekennzeichnet. Für $x > 2$ beginnt T_N allmählich zu sättigen und die Verbindungen erreichen denn Bereich der 4f-Metalle (M). In diesem Konzentrationsbereich nimmt die Kondo-Energie nur noch verschwindende Werte an, so dass diese

Systeme zu tiefen Temperaturen alleine durch die indirekte Wechselwirkung benachbarter $4f$ -Momente dominiert werden.

Erstaunlicherweise lässt sich im Bereich der SF-Verbindungen der langreichweitig ordnende, antiferromagnetische Übergang nicht vollständig unterdrücken. Im Gegensatz zu $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ [28, 29] liefern weder $C(T)/T$ noch $\chi(T)$ klare Anzeichen für die Existenz eines quantenkritischen Szenarios in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$. Es stellt sich die Frage, weshalb keinerlei logarithmische Temperaturabhängigkeiten in den beiden Messgrößen beobachtet werden können?

Hierfür gilt es, sich die Entwicklung der Kondo-Temperatur sowie die konzentrationsabhängigen Einflüsse des Kristallfeldes genauer zu betrachten. Erste Hinweise hierfür liefern die detaillierten Untersuchungen zur spezifischen Wärme $C(T)$ und zur magnetischen Entropie $\Delta S(T)$. Für die Kondo-Temperatur lässt sich ein kontinuierliches Absinken mit zunehmender Galliumkonzentration beobachten. Für $x > 2$ scheint sie sogar vollständig zu verschwinden. Gleichzeitig deuten die Ergebnisse auf einen stetigen Anstieg der KF-Aufspaltung Δ_{1-2} hin. Dies impliziert eine Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)}\text{-}\Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts in zwei separate Kramer-Dubletts und eine damit verbundene Reduktion der effektiven Spinentartung von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 2$ bereits für die Verbindung mit der nominellen Galliumkonzentration $x = 0.15$.

Weiterführende Untersuchungen zum Restwiderstand ρ_0 und der Thermokraft $S(T)$ signalisieren allerdings in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ eine sprunghafte Abnahme der effektiven Spinentartung bereits bei geringsten Dotierungsgraden. Ein dahingehendes Verhalten steht im Widerspruch zur kontinuierlichen Reduktion der effektiven Spinentartung in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ [28, 29]. Während in CeNi_9Ge_4 der erhöhte Entartungsgrad einen magnetischen Grundzustand noch unterdrückt [100], ermöglicht die markante Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)}\text{-}\Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts bereits bei minimaler Dotierung die Ausbildung langreichweitiger magnetischer Ordnung und unterbindet somit quantenkritisches Verhalten. Ein vergleichbares Szenario konnte in Kapitel 4 für die pseudo-ternäre Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ beobachtet werden. Bei der Substitution von Germanium durch Silizium führt die ausgeprägte KF-Aufspaltung zu

einem diskontinuierlichen Verlauf des Entartungsgrades \mathfrak{N} [143].

Demzufolge scheint die Ursache dieser Diskrepanzen in den unterschiedlichen Wyckhoff-Positionen, die bei den einzelnen Substitutionen betroffen sind, verwurzelt zu sein. Sowohl das Ersetzen auf den Germaniumplätzen als auch die Dotierung auf den entsprechenden Nickelpositionen führt zu einer zusätzlichen Anisotropie entlang der kristallographischen c -Achse und damit zu einer signifikanten Aufspaltung des „Quasi“-Quartetts. Die Größe der jeweiligen Aufspaltung unterscheidet sich jedoch wesentlich und lässt sich auf Abweichungen, in den interzellularen Abständen zurückzuführen. Der $16l$ -Platz des Germaniums, welcher in der Gallium- und Siliziumserie substituiert wird, befindet sich in c -Richtung deutlich näher an den Ceratomen, als die $16k$ -Position der Übergangsmetalle. Somit wird auch der KF-Parameter B_2^0 , welcher gewöhnlich die magnetische Anisotropie bestimmt, beim Austausch der Hauptgruppenelemente auf der $16l$ -Position deutlich stärker beeinflusst [194].

Diese Erkenntnisse untermauern die Komplexität der KF-Effekte und ihres Einflusses auf die effektive Spinentartung \mathfrak{N} in den Substitutionsreihen der ternären 1-9-4 Verbindung CeNi_9Ge_4 . Während die Reduzierung des Entartungsgrades für $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ noch mit ausschlaggebend für die Ausbildung eines quantenkritischen Punktes ist, verhindert sie ein derartiges Verhalten in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$.

Dies lässt sich auch mit Hilfe der ersten Ergebnisse an der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Si}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) bekräftigen (siehe Anhang A). Beim Übergang von CeNi_9Ga_4 zu CeNi_9Si_4 spielen tiefliegende KF-Anregungen keinerlei Rolle mehr. Und tatsächlich deuten die bisherigen Ergebnisse zur spezifischen Wärme (siehe Abbildung A.1) bei der nominellen Konzentration von $x = 0.7$ auf die Existenz eines quantenkritischen Punktes hin.

6. $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) für $T = \text{Fe, Co und Cu}$

In den **Kapiteln 4 und 5** wurde die Ligandenumgebung der Ceratome der stöchiometrischen 1-9-4 Verbindung CeNi_9Ge_4 durch gezielte Substitution auf dem Germaniumplatz beeinflusst. Um einen tieferen Einblick in die außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften des Grundzustands von CeNi_9Ge_4 und die damit verbundene Nähe zu einem QKP zu erlangen, besteht für diese ternäre Verbindung auch die Möglichkeit gezielte Substitutionsexperimente auf den Übergangsmetallplätzen durchzuführen. Als geeignete Kandidaten für eine erfolgreiche Synthese kristallisierten sich hierbei die dem Nickel benachbarten Elemente Kupfer [195] bzw. Cobalt [132] heraus. Aufgrund der Änderung der effektiven $3d$ -Elektronenzahl sind derartige Substitutionen gleichbedeutend mit einer Elektronen- bzw. Loch-Dotierung und führen zu einer gegenläufigen Änderung der Hybridisierungsstärke für das jeweilige System. Demzufolge sollte eine Substitution durch Kupfer im Rahmen des Doniach-Bildes [62] zu einer Reduktion der Kondo-Energie, der Austausch durch Cobalt zu einem Anstieg jener führen [196].

Eine schrittweise Substitution von Nickel durch Kupfer führt in der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) erwartungsgemäß zur Ausbildung von langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung mit $T_N \approx 0.18 \text{ K}$ für $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ [28, 100]. Fundierte makroskopische Untersuchungen zeigen, dass der Übergang von unkonventionellem FF-Verhalten in CeNi_9Ge_4 zu kohärentem Antiferromagnetismus in $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ mit einem quantenkritischen Verhalten verbunden ist. Bei der nominellen Konzentration $x \approx 0.4$ lässt sich die Existenz eines quantenkritischen Punktes durch eine logarithmische Temperaturabhängigkeit

von $\chi(T)$ und $C(T)/T$, sowie ein deutlich erhöhtes Grüneisen-Verhältnis bei tiefen Temperaturen $\Gamma(T) \propto \alpha(T)/C(T)$ bestätigen [28]. Überraschenderweise ist dieses quantenkritische Szenario nicht allein auf die reduzierende Hybridisierungsstärke beim Austausch von Nickel durch Kupfer zurückzuführen. Vielmehr verkörpert $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ das erste bis heute untersuchte System, in dem ein quantenkritisches Szenario durch den von Coleman vorhergesagten Tuningparameter - der Reduktion der effektiven Entartung des Grundzustands \mathfrak{N} [24] - experimentell bestätigt werden konnte. Messungen der spezifischen Wärme sowie mikroskopische Neutronenstreuexperimente zeigen, dass durch sukzessive Substitution von Nickel durch Kupfer die effektive Spinentartung ausgehend von dem nahezu vierfach entarteten Grundzustand in CeNi_9Ge_4 kontinuierlich in Richtung eines zweifach entarteten, antiferromagnetisch ordnenden Grundzustands in $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ getrieben werden kann [28, 29].

Erstaunlicherweise führt eine Reduktion der effektiven $3d$ -Elektronenzahl für die Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ebenfalls zu langreichweitiger magnetischer Ordnung [132, 36]. Diese Beobachtung ist im Rahmen des Doniach-Bildes nicht eingängig [62], da die Loch-Dotierung das System in einen von Kondo-Wechselwirkungen dominierten FF-Zustand überführen müsste [196]. Diese Annahme kann auch durch Suszeptibilitätsmessungen bestätigt werden. Mit steigender Cobaltsubstitution wird die Suszeptibilität in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ deutlich reduziert [36], was gleichbedeutend mit einem Anstieg der Kondo-Energie ist.

Diese Kuriosität suggeriert, dass wahrscheinlich die Reduktion der effektiven Spinentartung \mathfrak{N} der ausschlaggebende Mechanismus für die Ausbildung langreichweitiger, antiferromagnetischer Ordnung in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ und $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ zu sein scheint. Um aufzuklären inwieweit das Wechselspiel zwischen Kondo-Effekt und RKKY- Wechselwirkung diesen entscheidenden Parameter für die Feinabstimmung innerhalb der $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ -Systeme ($T: \text{Co}, \text{Cu}$) beeinflusst, wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ein weiteres System synthetisiert und charakterisiert. Die Ergebnisse wurden hinsichtlich der konkurrierenden Energieskalen untersucht und mit den

Beobachtungen der Cobalt- [36] bzw. Kupferserie [28] verglichen. In diesem Zusammenhang wurde das klassische Doniach-Diagramm um den effektiven Entartungsgrad \mathfrak{N} erweitert.

6.1. Kristallographische Ergebnisse

Sämtliche Verbindungen der beiden Substitutionsreihen $\text{Ce/LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ wurden anhand von Pulver-XRD-Messungen kristallographisch untersucht. Hierbei zeichnen sich alle Verbindungen in denen Nickel sukzessive durch Eisen ersetzt wurde durch einen geringen Anteil ($x_i = 3 \pm 1$ wt.%) der pseudo-binären Fremdphase $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ aus. Im **Anhang B** sind die Ergebnisse dieser Mischungsreihe aufgeführt und erläutert. Hierbei zeigt sich, dass die ferromagnetische Natur dieser Verbindungen lediglich die in **Kapitel 6.2** dargestellten Suszeptibilitätsmessungen negativ beeinflusst. Dagegen nehmen diese Verunreinigungen bei der Interpretation der spezifische Wärme bzw. des spezifischen elektrischen Widerstands eine untergeordnete Rolle ein. Um, trotz der Existenz dieser Sekundärphasen, einen Fehler im Verhältnis der Übergangsmetalle für das System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ausschließen zu können, wurden EDX-Analysen sowie ICP-OES-Messungen durchgeführt. Beide Analytikverfahren liefern für die Konzentration x eine Abweichung die sich unterhalb von 3.5% befindet.

In den Abbildungen 6.1 a) und b) sind die Röntgendiffraktogramme der pseudoternären Mischungsreihen $\text{Ce/LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) dargestellt. Für sämtliche Verbindungen zeigt sich eine Übereinstimmung der Kristallstruktur, mit dem für die 1-9-4 Verbindungen typischen tetragonalen LaFe_9Si_4 -Strukturtyp (Raumgruppe: $I4/mcm$) (zum Vergleich siehe Abbildung 4.1) [113]. Während die Lanthanoide Cer bzw. Lanthan charakteristisch für die in dieser Arbeit untersuchte Substanzklasse den kristallographischen 4a-Platz (422 Punktgruppensymmetrie) besetzen, befindet sich das Hauptgruppenelement Germanium weiterhin auf der 16l-Position. Die beiden Übergangsmetalle Nickel und Eisen sind über die drei kristallographischen Wyckhoff-Positionen 16k, 16l und 4d verteilt.

6. $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) für $T = \text{Fe}, \text{Co}$ und Cu

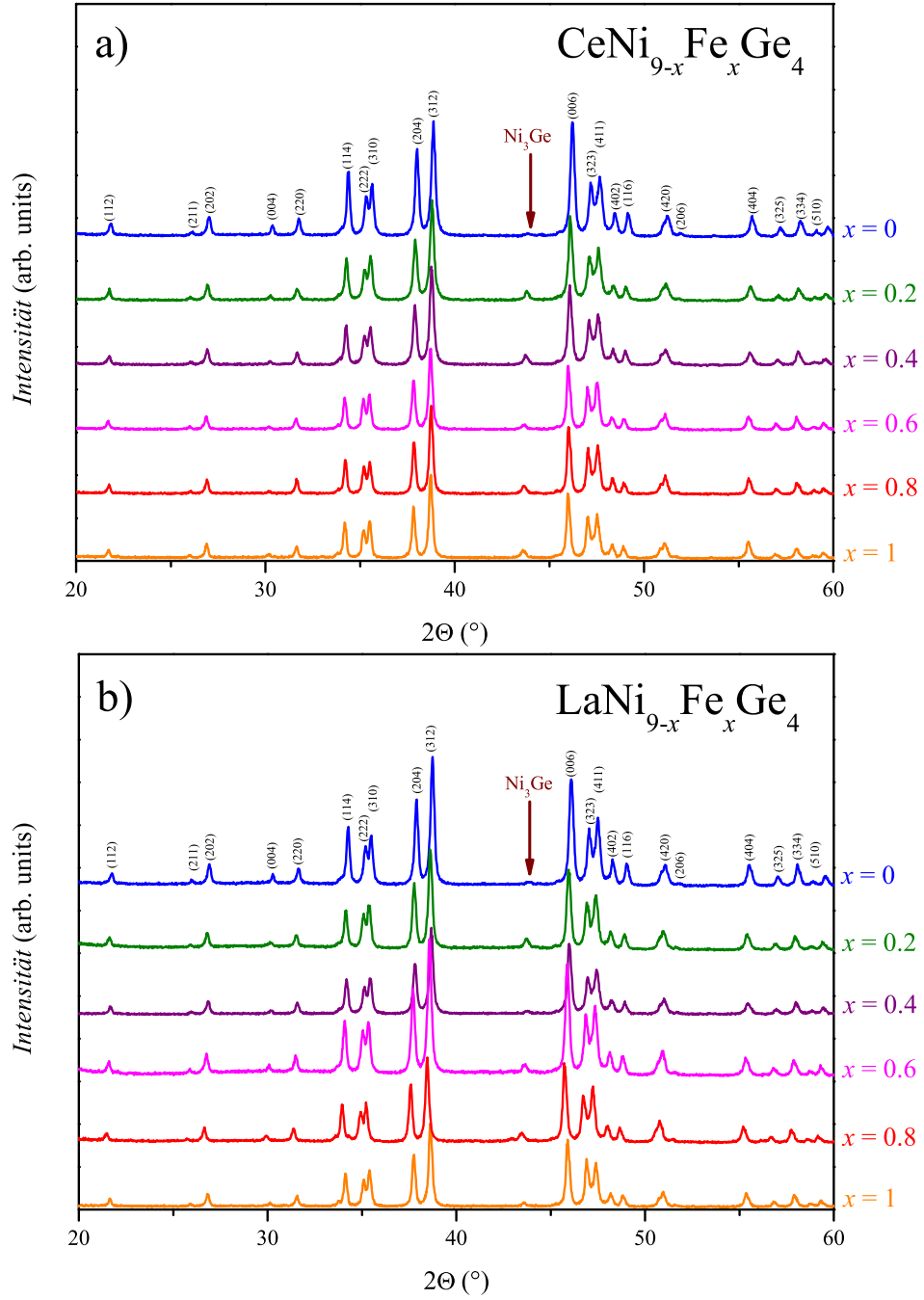


Abbildung 6.1.: Röntgenpulverdiffraktogramme der Dotierungsreihen a) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und b) $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Beispielhaft für die beiden Probensysteme sind die hkl -Indizes der Verbindungen CeNi_9Ge_4 und LaNi_9Ge_4 angegeben. Der rote Pfeil markiert den (111)-Reflex der binären Ni_3Ge -Fremdphase in der Verbindung CeNi_9Ge_4 .

Zur Ermittlung einer Vorzugsbesetzung des Eisens auf einem der drei kristallographisch verschiedenen Übergangsmetallplätze wurden von Herrn Dipl. Phys. Martin Uffinger im Rahmen einer Diplomarbeit am Lehrstuhl CPM DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Rechnungen [197, 198] für die feste Lösung $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ durchgeführt. Für diese Kalkulationen bezüglich der elektronischen Struktur wurde die WIEN2K Programmfolge verwendet [199].

Umfangreiche LDA+U-Rechnungen an der Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ prognostizieren für die Substitution von Nickel durch Eisen eine energetische Begünstigung der $16l$ -Plätze ($..m$ Punktsymmetrie) im Vergleich zu den $16l$ - ($m..$ Punktsymmetrie) bzw. $4d$ -Positionen ($m.mm$ Punktsymmetrie). Ein 25 prozentiger Austausch der Nickelatome durch Eisen auf den $16k$ - bzw. $4d$ -Plätzen führt zu einem Anstieg der Gesamtenergie, im Bezug auf die Besetzung der $16l$ -Plätze, um 0.2 bzw. 0.1 eV/f.u.. Zusätzliche Rechnungen an der Verbindung $\text{CeNi}_8\text{CoGe}_4$ liefern ebenfalls eine Bevorzugung der $16l$ -Wyckhoffposition. Jedoch ergibt sich für die Cobaltserie ein Anstieg der Gesamtenergie für die $16k$ - und $4d$ -Positionen um jeweils 0.1 eV/f.u.. Dagegen zeigen vorangegangene Rechnungen an der Kupferreihe, dass die Substitution der Übergangsmetalle begünstigt auf den $16k$ -Positionen stattfindet [28]. Experimentell konnte diese Beobachtung kurze Zeit später durch hochpräzise Neutronenexperimente bestätigt werden. Die Rietveld-Verfeinerungen dieser Untersuchungen ergaben für die Verbindung $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$, dass im Mittel jedes vierte, sich auf einem $16k$ -Platz befindende Nickelatom durch Kupfer substituiert wurde [29].

Die beobachtete Vorzugsbesetzung für Eisen kann mit der „nackten“ Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{N}_b(E_F)$ der $3d$ -Zustände der Übergangsmetalle in Beziehung gesetzt werden. Für die Substitution von Nickel durch Eisen ergibt sich auf dem energetisch bevorzugten $16l$ -Platz eine Absenkung der Zustandsdichte im Vergleich zur Besetzung der $16k$ -Symmetrie um 59%. Ähnlich verhält es sich für die entsprechende Cobaltverbindung, in der die Besetzung des $16l$ -Platzes zu einer Reduktion der Zustandsdichte um etwa 7% führt. Dagegen liefert die Besetzung von Nickel durch Kupfer auf der $16k$ -Position eine, im Vergleich zum $16l$ -Platz,

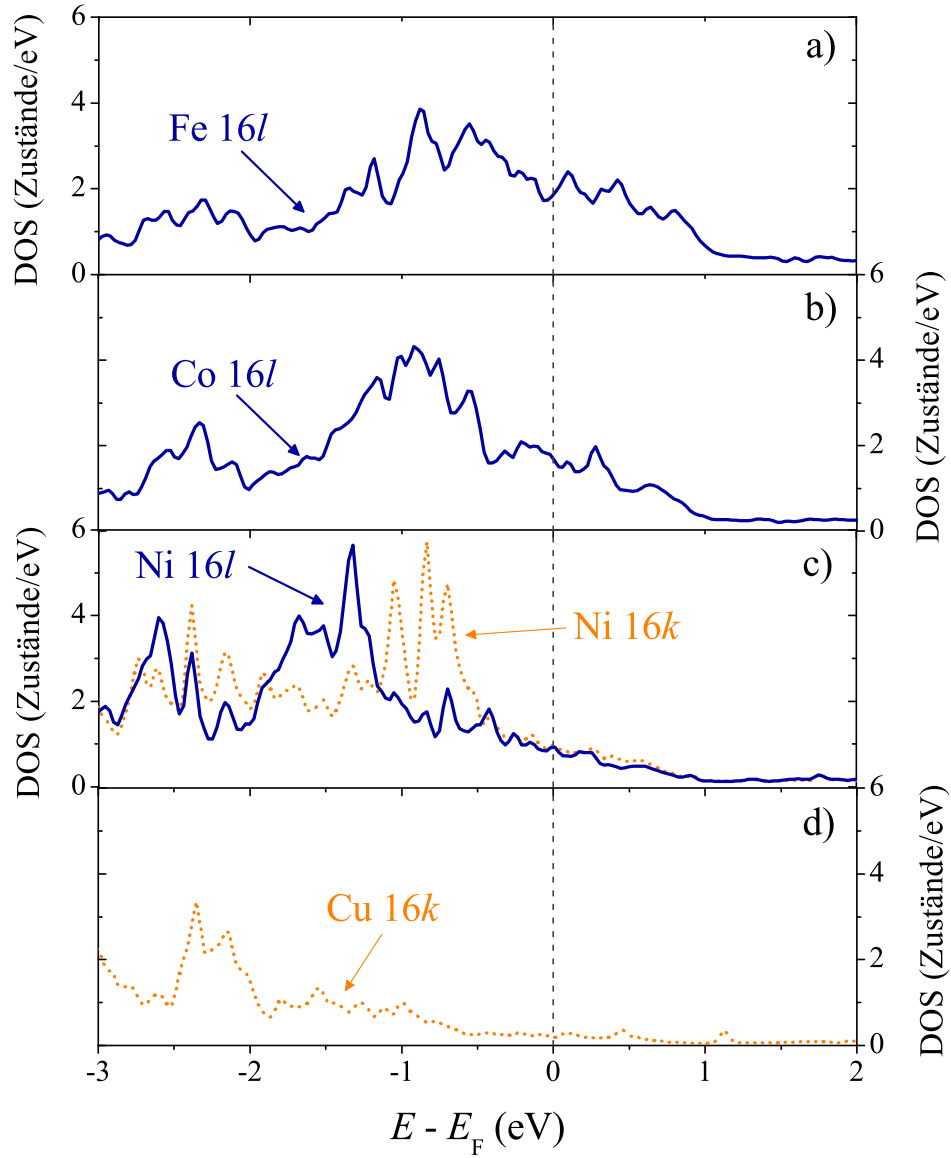


Abbildung 6.2.: Graphische Darstellung der aus LDA+U-Rechnungen bestimmten Elektronenzustandsdichte (DOS) für $\text{CeNi}_8\text{TGe}_4$ ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ und Cu). Die Übergangsmetallatome sitzen auf den durch DFT-Rechnungen [199] ermittelten, energetisch bevorzugten Plätzen (Fe und Co 16l, Cu 16k). Für die Besetzung durch Nickel ist die 3d-DOS der beiden kristallographisch unabhängigen Kristallpositionen dargestellt.

um 12% abgesenkte Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Zusammenfassend sind diese Ergebnisse der Zustandsdichte (DOS) der $3d$ -Übergangsmetallzustände für $\text{CeNi}_8T\text{Ge}_4$ ($T = \text{Fe, Co, Ni}$ und Cu) in Abbildung 6.2 dargestellt. Während für $T = \text{Fe, Co}$ und Cu lediglich die DOS der energetisch bevorzugten Atomlage eingezeichnet ist, sind für $T = \text{Ni}$ (siehe Abbildung 6.2 c)) die DOS sowohl für die $16l$ - als auch die $16k$ -Symmetrie graphisch aufgetragen. Eine energetische Verschiebung der $\mathcal{N}_b(E_F)$ -Werte lässt sich für die beiden kristallographisch divergenten Atompositionen allerdings nicht beobachten. Indessen verschieben die $3d$ -Zustände bezüglich $\mathcal{N}_b(E_F)$ mit ansteigender $3d$ -Elektronenzahl zu tieferen Energien. Als Folge davon verringert sich die Zustandsdichte der $3d$ -Zustände an der Fermi-Kante, ausgehend von Eisen (1.97 Zustände/eV) über Cobalt, Nickel zu Kupfer mit 1.82, 1.05 und 0.17 Zustände/eV.

Neben der Variation von $\mathcal{N}_b(E_F)$ spielt die Änderung der Austauschwechselwirkung \mathcal{J} bei der Klassifizierung der Kondo-Systeme im Rahmen des Doniach-Bildes eine entscheidende Rolle. Unter anderem lässt sich die relative Änderung von \mathcal{J} aus der Konzentrationsabhängigkeit des Volumens der Einheitszelle ermitteln. Aus diesem Grund wurden alle in diesem Kapitel untersuchten polykristallinen Proben mit dem Programmpaket „FULLPROF“ [76, 77] einer Rietveld-Verfeinerung unterzogen. Die hieraus ermittelten Gütekriterien sowie die resultierenden Gitterkonstanten sind in Tabelle 6.1 für die beiden Mischungsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ aufgeführt.

Die Resultate der Verfeinerungen offenbaren sowohl für $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ wie auch für die entsprechende Lanthanreihe einen gleichmäßigen Anstieg der Zellkonstanten mit steigender Eisenkonzentration x . Für die Verbindung mit nomineller Stöchiometrie $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ erreichen die Zellparameter Werte von $a = b = 7.9826 \text{ \AA}$ bzw. $c = 11.8197 \text{ \AA}$. Die homologe Lanthanprobe $\text{LaNi}_8\text{FeGe}_4$ weist Gitterkonstanten von $a = b = 8.0010 \text{ \AA}$ bzw. $c = 11.8344 \text{ \AA}$ auf. Somit bewirkt die sukzessive Dotierung von Nickel durch Eisen für beide Systeme einen, dem Vegard’schen Gesetz [135] folgenden Anstieg des Zellvolumens um 0.7% für $x = 1$ und damit eine homogene Durchmischung.

6. $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) für $T = \text{Fe}, \text{Co}$ und Cu

| Verbindung | Zuverlässigkeiten R (%) | | | | | | Verfeinerte Gitterkonstanten (Å) | |
|---|---------------------------|-------|-------|----------|------------------|------|----------------------------------|------------|
| | R_B | R_F | R_P | R_{WP} | R_{exp} | G | $a = b$ | c |
| <u>$\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$</u> | | | | | | | | |
| $x = 0.2$ | 7.58 | 5.02 | 18.2 | 19.8 | 15.62 | 1.27 | 7.9706(0) | 11.7863(2) |
| $x = 0.4$ | 7.17 | 4.94 | 18.0 | 19.6 | 15.97 | 1.23 | 7.9739(3) | 11.7956(6) |
| $x = 0.6$ | 6.91 | 4.58 | 20.5 | 21.5 | 18.07 | 1.19 | 7.9747(6) | 11.8018(0) |
| $x = 0.8$ | 6.70 | 4.25 | 19.6 | 20.6 | 17.51 | 1.18 | 7.9795(9) | 11.8125(1) |
| $x = 1$ | 7.21 | 4.80 | 20.6 | 21.8 | 17.85 | 1.15 | 7.9826(4) | 11.8197(7) |
| <u>$\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$</u> | | | | | | | | |
| $x = 0.2$ | 9.96 | 7.10 | 23.7 | 25.4 | 16.08 | 1.58 | 7.9876(6) | 11.7959(9) |
| $x = 0.4$ | 9.55 | 6.56 | 21.6 | 23.1 | 17.68 | 1.31 | 7.9919(8) | 11.8985(5) |
| $x = 0.6$ | 13.4 | 7.92 | 24.5 | 24.9 | 15.20 | 1.64 | 7.9911(9) | 11.8126(3) |
| $x = 0.8$ | 11.8 | 7.27 | 24.3 | 24.7 | 17.59 | 1.40 | 7.9969(5) | 11.8255(4) |
| $x = 1$ | 8.40 | 5.67 | 21.5 | 22.4 | 18.22 | 1.23 | 8.0010(1) | 11.8344(7) |

Tabelle 6.1.: Resultate der Rietveld-Verfeinerung für die Probensysteme $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ für Eisenkonzentrationen x zwischen 0.2 und 1. Angegeben sind die in Referenz [78] beschriebenen Gütekriterien sowie die verfeinerten Zellparameter. Die Werte für die Verbindungen CeNi_9Ge_4 bzw. LaNi_9Ge_4 sind der Tabelle 4.4 zu entnehmen.

In Abbildung 6.3 sind die Zellvolumina der Übergangsmetallsubstitutionsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($T: \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) in Abhängigkeit von der Konzentration x aufgetragen. Erwartungsgemäß sollten sich alle drei Systeme durch einen Anstieg des Einheitszellenvolumens mit steigendem Substitutionsgrad auszeichnen. Für die Volumenabhängigkeit der Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) gilt der erwartete mit der Eisen-Serie vergleichbare Verlauf und es zeichnet sich ein Volumenanstieg von 0.8% für $x = 1$ ab (siehe Abbildung 6.3 c)) [28]. Erstaunlicherweise lässt sich für die entsprechende Cobaltlösung keine signifikante Volumenänderung im Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 1$ feststellen (siehe Abbildung 6.3 b)) [36]. Jene Beobachtung steht im Widerspruch zu den kristallographischen Ergebnissen der stöchiometrischen 1-9-4 Verbindung CeCo_9Ge_4 [133]. Dieser Vertreter besitzt ein im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 um 8.0% vergrößertes Zellvolumen. Eine Erklärung, warum das System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ $0 \leq x \leq 1$ nicht diesem Trend folgt, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden.

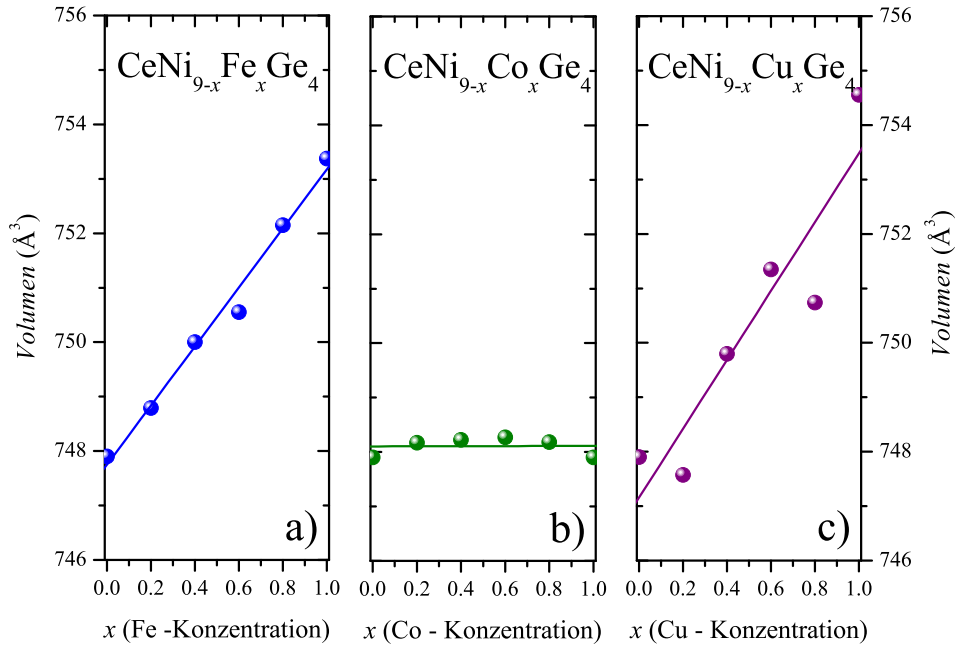


Abbildung 6.3.: Vergleich der Zellvolumina der Übergangsmetallsubstitutionsreihen a) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$, b) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ und c) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Die verwendeten Daten für den Austausch in b) und c) stammen aus den Referenzen [36, 28].

Die in diesem Abschnitt aufgezeigten Unterschiede der kristallographischen Ergebnisse sollten sich allerdings nicht nur in einer Änderung der Hybridisierungsstärke bemerkbar machen. Vielmehr lässt sich vermuten, dass für $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ (T : Fe, Co, Cu) die ungleiche Vorzugsbesetzung der einzelnen Substitutionen auch die KF-Aufspaltung des Ce^{3+} -Multipletts unterschiedlich beeinflusst. Inwieweit diese Diskrepanzen die Balance der konkurrierenden Wechselwirkungen für das jeweilige System modifiziert, soll im Folgenden anhand physikalischer Messungen untersucht werden.

6.2. Magnetische Suszeptibilität

Die statische magnetische Suszeptibilität, $\chi(T) = M(T)/H$, der beiden Mischungsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ist in den Abbildungen 6.4 a) und b) linear über der Temperatur aufgetragen.

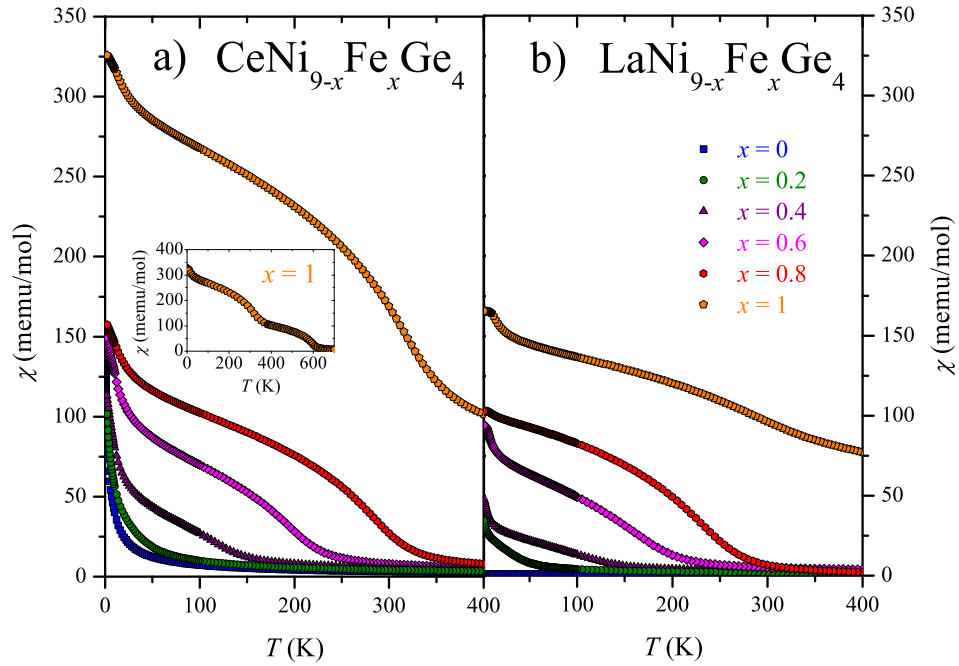


Abbildung 6.4.: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ der Substitutionsreihen a) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und b) $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ für einen begrenzten Konzentrationsbereich $0 \leq x \leq 1$. Das Insert in Abbildung a) zeigt $\chi(T)$ der Verbindung $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ für Temperaturen bis 700 K.

Die sukzessive Dotierung von Nickel durch Eisen bringt signifikante Abweichungen vom Curie-Weiss-artigen Verhalten der Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 (siehe **Kapitel 4.2**) zum Vorschein. Diese Änderung ist verbunden mit einem Anstieg der Temperatur über der das Curie-Weiss Gesetz gilt, von ca. 150 K für CeNi_9Ge_4 auf $T > 600$ K für $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ (siehe Insert Abbildung 6.4 a)). Jene Beobachtung geht mit einem Vorzeichenwechsel der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ_p von negativ (-26 K für CeNi_9Ge_4) zu positiv (+500 K für $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$) einher. Vervollständigt werden die Differenzen, die die Substitution von Nickel durch Eisen mit sich bringen, durch eine Erhöhung des effektiven magnetischen Moments von $\mu_{\text{eff}} = 2.52 \mu_B$ für CeNi_9Ge_4 auf einen Wert von $\mu_{\text{eff}} = 5.21 \mu_B$ für $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$. Diese markanten Unterschiede lassen sich erst bei der Betrachtung der Suszeptibilitäten der entsprechenden Lanthanverbindungen verstehen.

Denn erstaunlicherweise weist auch das Vergleichssystem auf Lanthanbasis eine den Cerproben stark ähnelnde Temperaturabhängigkeit in $\chi(T)$ auf (siehe Abbil-

dung 6.4 b)). Diese Konformität legt den Verdacht nahe, dass der Magnetismus in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ wie als auch in $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ größtenteils von $3d$ -Elektronen getragen wird. Der magnetische Beitrag der $4f$ -Elektronen scheint hierbei nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Somit stellt sich die Frage, ob dieses magnetische Verhalten itineranter Natur vergleichbar zu CeCoPO [200, 49] ist oder durch den $3d$ -Magnetismus des pseudo-binären Fremdphasensystems $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ (siehe **Anhang B**) verursacht wird.

Detaillierte magnetische Untersuchungen an unterschiedlichen Verbindungen des Systems $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ zeigen deutlich, dass der Magnetismus sowohl im Cer- als auch im Lanthansystem weitestgehend durch die Verunreinigungen hervorgerufen wird. Aus diesem Grund werden für weitere Diskussionen bezüglich der konkurrierenden Wechselwirkungen die Suszeptibilitätsdaten nicht herangezogen.

6.3. Spezifische Wärme

In Abbildung 6.5 ist eine Gegenüberstellung der spezifischen Wärme der Substitutionsreihen a) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$, b) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ [36] und c) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ [28] ($0 \leq x \leq 1$) als $C(T)/T$ -Auftragung für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 300 K gezeigt.

Im Anschluss an den von Phononen dominierten Hochtemperaturbeitrag ist die spezifische Wärme des Systems $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ durch eine Reduzierung des Sommerfeld-Koeffizienten γ mit steigender Eisenkonzentration x gekennzeichnet (siehe Abbildung 6.5 a)). Der drastische Abfall von $\gamma(x)$ von etwa 5.8 J/molK^2 für CeNi_9Ge_4 auf ca. 0.7 J/molK^2 für $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ deutet in einer ersten groben Abschätzung auf einen Anstieg der Kondo-Energie ($T_K \propto 1/\gamma$ [103]) mit steigendem x hin. Um eine detailliertere Analyse der Konzentrationsabhängigkeit von T_K durchführen zu können, sollte der effektive Spinentartungsgrad \mathfrak{N} der einzelnen Verbindungen mit berücksichtigt werden (siehe weiter unten) [72].

Des Weiteren weisen die in Abbildung 6.5 a) dargestellten Ergebnisse keinerlei Anzeichen jeglicher magnetischer Ordnung auf, wie sie für die entsprechende Cobalt-

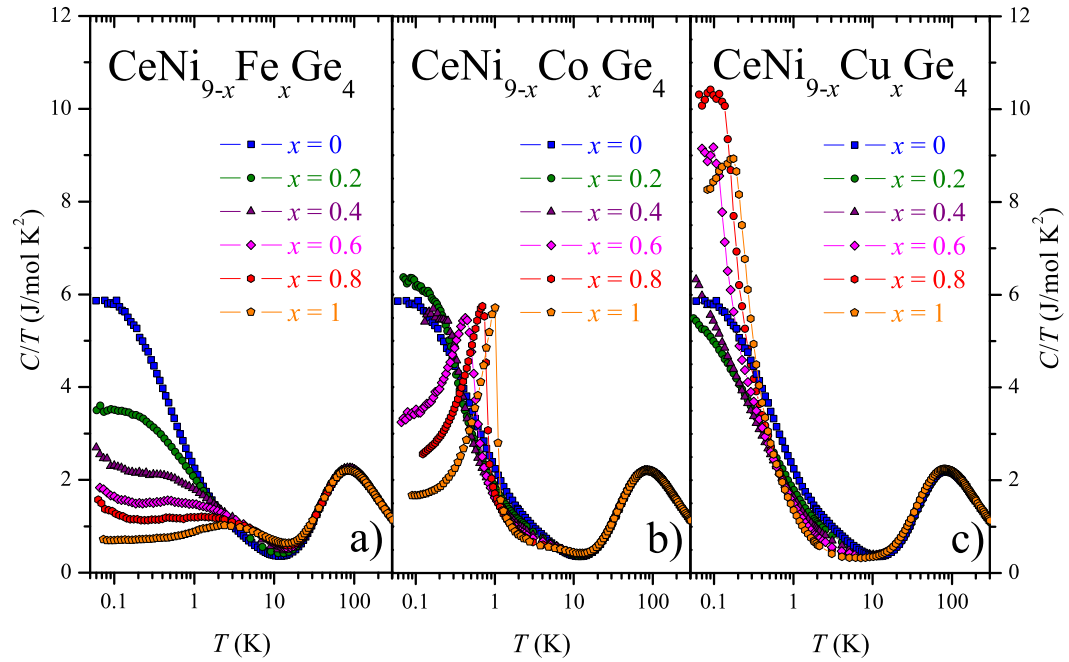


Abbildung 6.5.: Vergleich der spezifischen Wärme der Übergangsmetallsubstitutionsreihen a) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$, b) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ [36] und c) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ [28] ($0 \leq x \leq 1$) in einer halblogarithmischen $C(T)/T$ -Auftragung.

(Abbildung 6.5 b)) bzw. Kupferserie (Abbildung 6.5 c)) beobachtet werden kann. Somit lässt sich auch der Einfluss der ferromagnetischen Fremdphasen vom Typ $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ bei der Interpretation der spezifischen Wärme Daten vernachlässigen. Während das Auftreten eines antiferromagnetischen Übergangs für $x > 0.4$ in der Kupferserie $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ den Erwartungen entspricht [196], kann die magnetische Ordnung für $x > 0.4$ in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ im Rahmen des Doniach-Bildes nicht erklärt werden [62]. Stattdessen würde man für die reduzierende $3d$ -Elektronenzahl und den damit einhergehenden Anstieg in der Zustandsdichte an der Fermi-Kante (siehe Abbildung 6.2) eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Kondo-Abschirmung und RKKY-Wechselwirkung in Richtung eines von Kondo-Fluktuationen dominierten Grundzustands erwarten [196].

Um die Änderung der relevanten Energieskalen (Kondo-Abschirmung und KF-Aufspaltung) für $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ exakt bestimmen zu können, wurde der magne-

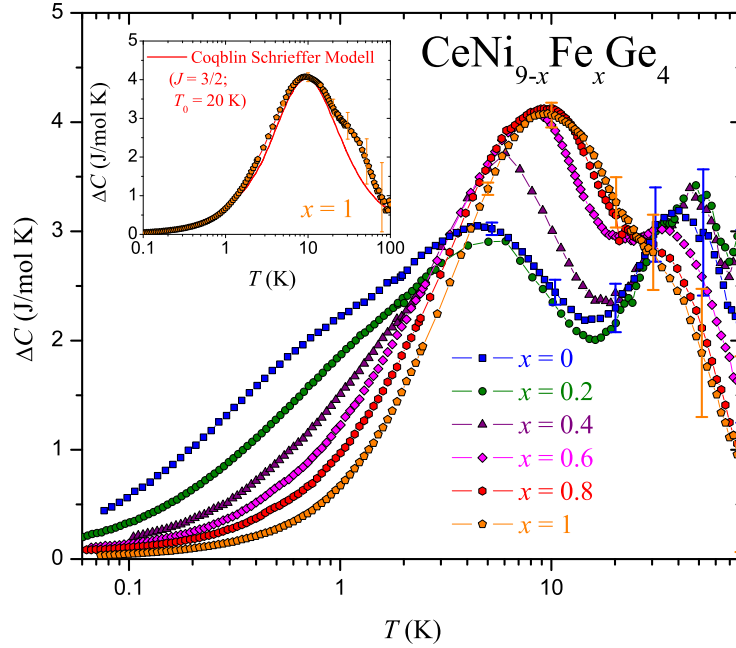


Abbildung 6.6.: Semilogarithmische Darstellung des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ für Temperaturen zwischen 600 mK und 80 K. Die durch den Lanthanabzug ermittelten Fehler in der spezifischen Wärme sind exemplarisch für die beiden Randverbindungen CeNi_9Ge_4 und $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ als vertikale Balken dargestellt. Im Insert ist ein Vergleich zwischen $\Delta C(T)$ von $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ und einer theoretischen Anpassung basierend auf dem CS-Modell [72] abgebildet.

tische Anteil der Cerionen zur spezifischen Wärme extrahiert. Hierfür wurde von den in Abbildung 6.5 a) gezeigten Daten die spezifische Wärme der entsprechenden Verbindungen des Systems $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ subtrahiert. Als Ergebnis erhält man den von den $4f$ -Ionen erzeugten magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$, wie er in Abbildung 6.6 dargestellt ist. Die Zuverlässigkeit der $\Delta C(T)$ -Daten ist, unter Annahme einer einprozentigen Unsicherheit des Phononenabzugs, durch vertikale Fehlerbalken für die Verbindungen CeNi_9Ge_4 und $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ gekennzeichnet. Der Fehler wächst aufgrund des großen Phononenabzugs mit steigender Temperatur an.

Für die ternäre Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 zeigt sich für den magnetischen Anteil zur spezifischen Wärme die, bereits in **Kapitel 4.3** beschriebene, Struktur mit zwei ausgeprägten Maxima bei etwa 4 K bzw. 39 K. Ersteres verkörpert die Überla-

gerung eines niederenergetischen Kondo-Beitrags ($T_K \simeq 3.5 \text{ K}$) und einer geringen KF-Aufspaltung zwischen Grundzustand und erstem angeregten Kramer-Dublett des Ce^{3+} -Multipletts ($\Delta_{1-2} \simeq 6 \text{ K}$) [32]. Dagegen ist das 39 K-Maximum, welches einer Schottky-Anomalie ähnelt, alleine dem zweiten, angeregten KF-Niveau Γ_6 bei ca. 128 K zuzuordnen [32].

Die Substitution von Nickel durch Eisen führt für die Verbindung $\text{CeNi}_{8.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Ge}_4$ zu einem Intensitätsanstieg des oberen Maximums. Die Temperatur, bei der diese Anomalie anzutreffen ist, bleibt jedoch mit etwa 39 K nahezu konstant. Dagegen durchläuft die Tieftemperaturanomalie ein entgegengesetztes Szenario und verliert in diesem Konzentrationsbereich sichtbar an Intensität. Eine vergleichbare Beobachtung konnte auch für die homologen $\text{CeNi}_{8.8}\text{T}_{0.2}\text{Ge}_4$ ($T: \text{Co}, \text{Cu}$) Systeme gemacht werden [36, 28] (siehe Abbildungen 6.7 a) und b)). Dieses gemeinschaftliche Verhalten in $\Delta C(T)$ für $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($T: \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) bei geringstem Substitutionsgrad ist wahrscheinlich eine Folge von induzierter Unordnung. Mit weiterer Dotierung von Nickel durch Eisen verliert das Maximum bei 39 K zusehends an Intensität und schiebt signifikant in Richtung tiefer Temperaturen. Das Kondo-artige Tieftemperaturmaximum durchläuft auch hier ein umgekehrtes Szenario und verschiebt mit steigender x -Konzentration zu höheren Temperaturen. Für $x \geq 0.8$ resultieren diese Verschiebungen der Temperaturen in einer Verschmelzung der beiden Maxima und es bildet sich eine einzelne Anomalie bei ca. 9 K aus.

Dieses ausgeprägte Maximum lässt sich für die Verbindung $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen des CS-Modells [72] für einen $J = 3/2$ -Grundzustand mit einer charakteristischen Temperatur $T_0 = 20 \text{ K}$ beschreiben (siehe Insert der Abbildung 6.6). Die sichtbaren Abweichungen zwischen 20 K und 60 K sind auf einen zusätzlichen Beitrag des Γ_6 Kramer-Dubletts und einer dadurch hervorgerufenen Schottky-Anomalie zurückzuführen. Die von dem experimentell bestimmten Wert des Sommerfeld-Koeffizienten $\gamma \simeq 0.7 \text{ J/mol K}^2$ ausgehende Berechnung von $T_0 = (\mathfrak{N} - 1)\pi R/6\gamma$ [72] liefert für die charakteristische Temperatur einen Wert von 19 K und steht damit im Einklang zur theoretischen Anpassung im Insert der Abbildung 6.6. Die Relation zwischen T_0 und T_K über die entsprechende

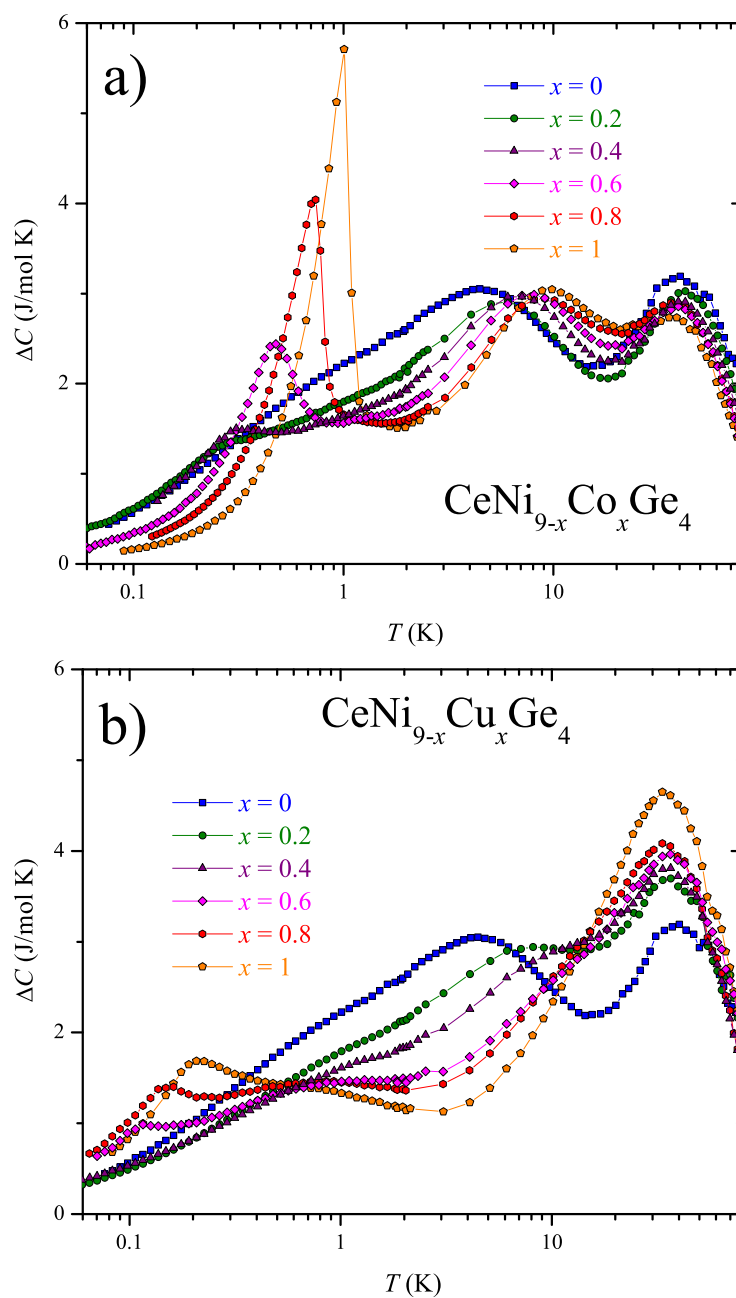


Abbildung 6.7.: Vergleich des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ der Substitutionsreihen a) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ [36] und b) $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ [28] ($0 \leq x \leq 1$) für einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 80 K.

6. $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) für $T = \text{Fe, Co und Cu}$

| $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ | γ (J/molK ²) | T_K^D (K) | T_K^R (K) |
|---|---------------------------------|-------------|--|
| $x = 0$ | 5.82 | 1.50 | 0.31 ($\mathfrak{N}=2$), 1.31 ($\mathfrak{N}=4$) |
| $x = 0.2$ | 3.45 | 2.53 | 0.52 ($\mathfrak{N}=2$), 2.21 ($\mathfrak{N}=4$) |
| $x = 0.4$ | 1.93 | 4.51 | 0.93 ($\mathfrak{N}=2$), 3.96 ($\mathfrak{N}=4$) |
| $x = 0.6$ | 1.73 | 5.06 | 4.41 ($\mathfrak{N}=4$) |
| $x = 0.8$ | 1.47 | 5.92 | 5.19 ($\mathfrak{N}=4$) |
| $x = 1$ | 0.70 | 12.44 | 10.90 ($\mathfrak{N}=4$) |

Tabelle 6.2.: Auflistung des Sommerfeld-Koeffizienten γ sowie der charakteristischen Temperaturen der Kondo-Abschirmung T_K^D [141] bzw. T_K^R [72] für die feste Lösung $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). Während im Modell von Desgranges und Schotte T_K^D [141] lediglich von γ abhängt, kommt für T_K^R nach dem Modell von Rajan [72] noch zusätzlich die effektive Spinentartung des Grundzustands \mathfrak{N} als zweiter Parameter hinzu. Für Verbindungen mit geringem Eisenanteil ($x \leq 0.4$) ist $\Delta C(T)$ durch zwei unterschiedliche Anomalien gekennzeichnet (siehe Text). Aus diesem Grund sind für diese Verbindungen die T_K^R -Werte für $\mathfrak{N}=2$ und $\mathfrak{N}=4$ angegeben. Dagegen kommt es in den Verbindungen mit $x \geq 0.6$ zu einer Verschmelzung der beiden Anomalien, die schließlich zur Ausbildung des charakteristischen CS-Maximums eines $J=3/2$ -Systems führt.

Wilson-Zahl W_J für $J = 3/2$ [201] indiziert für die Verbindung $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ eine Kondo Temperatur von $T_K = W_J \cdot T_0 = 0.5843 \cdot T_0 \sim 12$ K.

Die Ähnlichkeit des Kondo-Beitrags in $\Delta C(T)$ verschiedener Verbindungen der Eisenreihe mit $0.4 < x \leq 1$ zu den Resultaten des CS-Modelles für $\mathfrak{N}=4$ kennzeichnet eine Veränderung der effektiven Spinentartung des Grundzustandes. Diese geht für die ternäre Verbindung CeNi_9Ge_4 von einem speziellen Szenario aus, in dem es zu einer Überschneidung eines $SU(2)$ - und eines $SU(4)$ -Anderson-Modelles kommt [104, 105]. Dagegen zeichnet sich für $x > 0.4$ ein deutlich ausgeprägter $\mathfrak{N}=4$ Grundzustand ab (siehe Tabelle 6.2). Somit handelt es sich beim System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) um einen weiteren seltenen Vertreter eines Systems, indem durch gezielte Dotierung ein Anstieg der Grundzustandsentartung experimentell beobachtet werden konnte.

Bekräftigen lassen sich diese Annahmen durch eine genauere Analyse der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$. Diese ist für die beiden ausgewählten Verbindungen CeNi_9Ge_4 und $\text{CeNi}_{8.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_4$ in Abbildung 6.8 linear über der Temperatur aufgetragen. Im Tieftemperaturbereich ist die Entropie der Muttersubstanz CeNi_9Ge_4

durch einen steilen Anstieg gekennzeichnet. Infolgedessen ist es naheliegend, dass sich der Grundzustand des Kristallfeldmultipletts der Ce^{3+} -Ionen aus den beiden niederenergetischen Kramer-Dubletts $\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$ zusammensetzt [33, 105]. Die Verschiebung von $\Delta S(T)$ für die Verbindung $\text{CeNi}_{8.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_4$ zu höheren Temperaturen deutet eine Aufspaltung des „Quasi“-Quartetts in zwei energetisch deutlich separierte KF-Niveaus an. Die Temperaturen, bei denen die Entropiegrenzwerte für ein bzw. zwei Dubletts erreicht werden, sind im Insert der Abbildung 6.8 in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration x aufgetragen. Das beobachtete Anwachsen von $T_{R\ln 2}$ als auch $T_{R\ln 4}$ mit steigendem x signalisiert eine Erhöhung der Kondo-Energie [141]. Des Weiteren stellen diese Beobachtungen heraus, dass die Änderung der $T_{R\ln 4}$ -Werte eng mit einem Übergang von einem „Quasi“-Quartett für CeNi_9Ge_4 , hin zu zwei energetisch getrennten Dubletts ($\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$), mit steigender Konzentration x verknüpft ist.

Um einen tieferen Einblick in die Balance der konkurrierenden Wechselwirkungen d.h. insbesondere die Interaktion zwischen Kondo-Abschirmung und KF-Aufspaltung in $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ (T : Fe, Co, Cu) zu bekommen, wird auch hier die Konzentrationsabhängigkeit des in **Kapitel 4.3** neu eingeführten, makroskopischen Parameters α genauer betrachtet. Diese thermodynamische Größe beschreibt das Verhältnis zwischen den Temperaturen, an denen die Entropie die Grenzwerte $R\ln 4$ und $R\ln 2$ erreicht und liefert somit ein Kriterium zur Bestimmung des relevanten Mechanismus, der zur Ausbildung der unterschiedlichen Grundzustände führt.

Die Konzentrationsabhängigkeit dieses Parameters ist für $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ (T : Fe, Co, Cu) in Abbildung 6.9 graphisch dargestellt. Für die Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 erreicht die Kenngröße $\alpha = T_{R\ln 4}/T_{R\ln 2}$ einen Wert von 8.1. Dieser Wert spiegelt die energetische Koexistenz von Kondo-Abschirmung und Aufspaltung der beiden niederenergetischen KF-Niveaus wider und ist somit von einer erhöhten Grundzustandsentartung ($\mathfrak{N} \leq 4$) begleitet. Bereits eine geringe Substitution von Nickel durch Eisen ($x \leq 0.2$) reicht aus um das α -Verhältnis sichtbar anwachsen zu lassen. Ein derartiger Anstieg wird durch Unordnung auf den Wyckhoff-Positionen des Kristallgitters hervorgerufen und führt zu einer Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)}$ - $\Gamma_7^{(1)}$ -

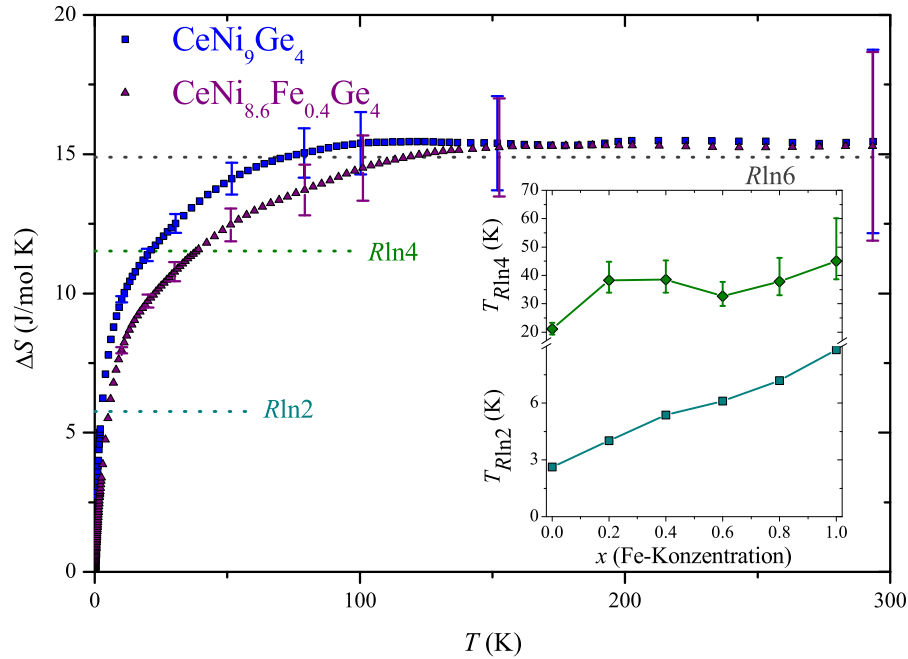


Abbildung 6.8.: Vergleich der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ zwischen der Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 und der Verbindung $\text{CeNi}_{8.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Ge}_4$ für Temperaturen unterhalb von 300 K. Die gestrichelten Linien zeigen die theoretischen Grenzwerte eines Dubletts, Quartetts bzw. Sextetts. Im Insert sind die beiden charakteristischen Temperaturen $T_{R\ln 2}$ und $T_{R\ln 4}$ linear über der Eisenkonzentration x aufgetragen.

Quartetts, wie sie bereits für die entsprechende Cobalt- und Kupferreihe beobachtet wurde [36, 28]. Mit zunehmendem Eisenanteil ($x > 0.2$) fällt α dann auf einen Wert von 4.9 für $x = 1$ ab. Für die beiden verwandten Systeme bewirkt die Substitution von Nickel durch Cobalt bzw. Kupfer keine merkliche Änderung des α -Wertes. Er bleibt unverändert bei etwa 8.1 (siehe Abbildung 6.9).

Diese Unterschiede in der Konzentrationsabhängigkeit des Entropieverhältnisses deuten für die Eisenreihe auf einen, im Vergleich zur $\Gamma_7^{(1)} - \Gamma_7^{(2)}$ Aufspaltung, erhöhten Anstieg der Kondo-Energie hin (siehe Kapitel 4.3). Demzufolge bleibt die erhöhte Entartung des CeNi_9Ge_4 -Grundzustandes über den gesamten Konzentrationsbereich erhalten und lässt sich schließlich für $x = 1$ mit den Ergebnissen des CS-Modells für $\mathfrak{N}=4$ beschreiben. Für die Cobaltmischungsreihe konnte aus Suzeptibilitätsmessungen ein, im Vergleich zur Aufspaltungsenergie des Kristallfeldes, moderater Anstieg der Kondo-Energie beobachtet werden, der zu einer Reduktion der

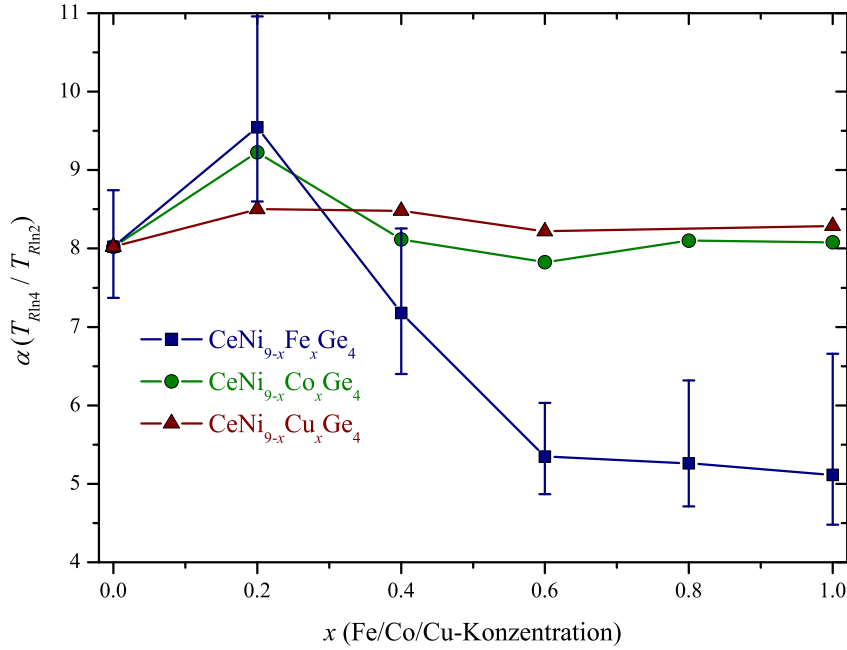


Abbildung 6.9.: Entropieverhältnis $\alpha = T_{R\ln 4} / T_{R\ln 2}$ in Abhängigkeit vom Eisen-, Cobalt- [36] bzw. Kupfer-Anteil [28] x

effektiven Spinentartung und letztendlich zu AFM Ordnung führt [132, 133, 36]. Das Verhalten der Kupferreihe ist ebenfalls durch eine Verringerung der effektiven Spinentartung gekennzeichnet. In diesem Fall geht eine Abschwächung der Kondo-Abschirmung mit einer starken $\Gamma_7^{(1)}$ - $\Gamma_7^{(2)}$ -Aufspaltung einher [28, 97, 29].

6.4. Elektrischer Widerstand

In Abbildung 6.10 ist ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der beiden Mischungsreihen CeNi_{9-x}Fe_xGe₄ und LaNi_{9-x}Fe_xGe₄ über einem Temperaturbereich von 0.05 K bis 400 K dargestellt.

Das Widerstandsverhalten der Lanthanverbindungen lässt sich gut mittels eines Bloch-Grüneisen-Gesetzes beschreiben (siehe Gleichung 4.3). Die Anpassungen, die auf diesem Gesetz basieren sind in Abbildung 6.10 b) als durchgezogene Linien dargestellt. Sie liefern für das System LaNi_{9-x}Fe_xGe₄ sowohl einen Anstieg des Restwiderstands ρ_0 als auch ein Anwachsen der Debye-Temperatur Θ_D mit zu-

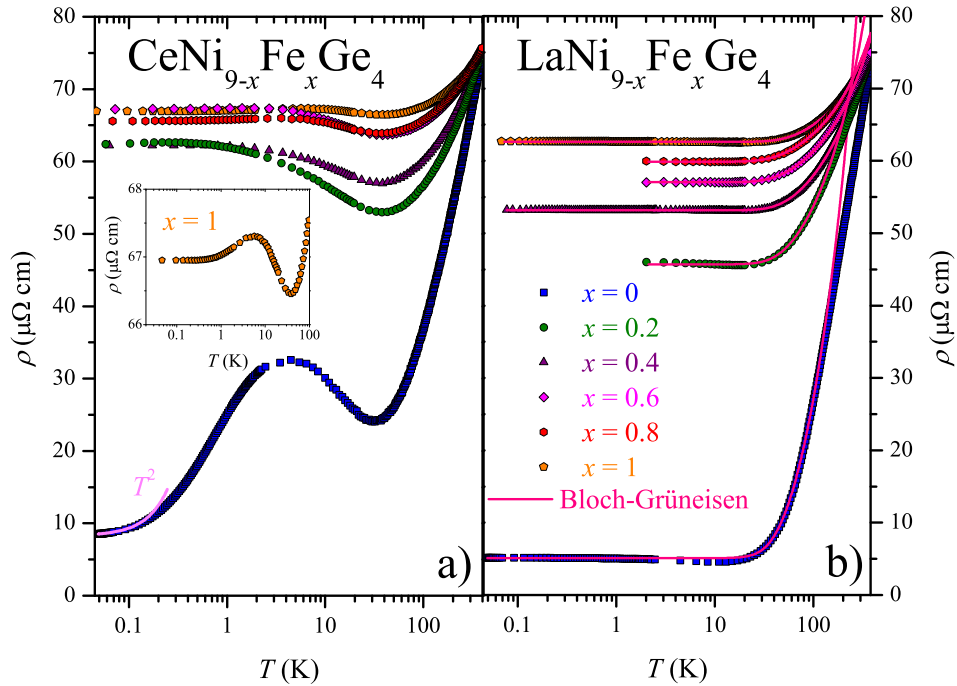


Abbildung 6.10.: a) Semilogarithmische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) im Temperaturbereich zwischen 0.05 K und 400 K. Die $\rho(T)$ -Werte der Cerverbindungen wurden auf den Wert von LaNi_9Ge_4 bei 400 K normiert. Im Insert ist eine Vergrößerung des spezifischen elektrischen Widerstands von $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ aufgetragen. b) Semilogarithmische Darstellung des spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der Substitutionsreihe $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) im Temperaturbereich zwischen 0.05 K und 400 K. Die durchgezogenen Linien beschreiben theoretische Anpassungen, die mit Hilfe des Bloch-Grüneisen-Gesetzes ermittelt wurden.

nehmender Eisenkonzentration. Während ρ_0 von etwa $5.0 \mu\Omega\text{cm}$ für LaNi_9Ge_4 auf etwa $62.6 \mu\Omega\text{cm}$ für $\text{LaNi}_8\text{FeGe}_4$ ansteigt, lässt sich für Θ_D eine kontinuierliche Erhöhung von 219 K für $x = 0$ auf 271 K für $x = 1$ beobachten. Zusätzlich treten über den gesamten Temperaturbereich keinerlei Anzeichen magnetischer Ordnung auf. Somit lässt sich ein signifikanter Einfluss des pseudo-binären Fremdphasensystems $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ auf das Widerstandsverhalten der Eisenserien ausschließen (siehe **Anhang B**).

Im Falle der Cerverbindungen bewirkt die Substitution von Nickel durch Eisen ein sofortiges Zerstören des Kohärenzzustandes der Verbindung CeNi_9Ge_4 (siehe Abbildung 6.10 a)). Des Weiteren führt der sukzessive Austausch der Nickelato-

me durch Eisen zu einem drastischen Anstieg des Restwiderstands ρ_0 von etwa $8 \mu\Omega\text{cm}$ für CeNi_9Ge_4 auf einen Wert von etwa $67 \mu\Omega\text{cm}$ für $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$. Oberhalb von 10 K lässt sich der spezifische Widerstand der eisenhaltigen Cerverbindungen mit Hilfe einer Bloch-Grüneisen-Anpassung und eines zusätzlichen logarithmischen Kondo-Terms beschreiben [132]. Aus diesen Anpassungen folgt für $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ein konzentrationsabhängiger Anstieg von T_{\min} mit steigender Eisenkonzentration. Diese Verschiebung des Kondo-Minimums zu höheren Temperaturen geht mit einem Anstieg der Kondo-Energie einher und steht somit in Korrespondenz zu den, im vorangegangenen Abschnitt durchgeführten, Experimenten zur spezifischen Wärme. Auch die ausgeprägte Anomalie in $\rho(T)$ der Verbindung mit nomineller Stöchiometrie von $x = 1$ bei ca. 6 K (siehe Insert Abbildung 6.10 a)) findet sich in C/T wieder und kann mit dem CS-Maximum der spezifischen Wärme in Einklang gebracht werden.

6.5. Zusammenfassung im Rahmen eines modifizierten Doniach-Bildes

In diesem Kapitel konnte deutlich gezeigt werden, dass es sich bei der pseudoternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) um einen seltenen Vertreter einer Klasse von Systemen handelt, in denen ein substitutionsbedingter Anstieg der Grundzustandsentartung experimentell beobachtet werden konnte [144]. Dieser hohe Entartungsgrad widerspricht allerdings den Beobachtungen an den beiden verwandten Substitutionsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) und $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), die beide durch die Ausbildung antiferromagnetischer Ordnung gekennzeichnet sind und sich durch eine Reduzierung der effektiven Spinentartung mit steigendem Substitutionsgrad auszeichnen [28, 36].

Um die Unregelmäßigkeiten bei der Ausbildung der unterschiedlichen Grundzustände in $\text{CeNi}_{9-x}T_x\text{Ge}_4$ ($T = \text{Fe}, \text{Co}$ und Cu) aufzuklären, gilt es die Ausbildung des Entartungsgrades in Abhängigkeit von der Hybridisierungsstärke zu beurteilen. Hierfür wurden die relevanten physikalischen Größen, die für eine Einord-

6. $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) für $T = \text{Fe}, \text{Co}$ und Cu

| $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ | V | \mathcal{J} | T_K | $\mathcal{N}(E_F)$ | $\mathcal{JN}(E_F)$ | \mathfrak{N} |
|--|------------|---------------|--------------|--------------------|---------------------|----------------|
| $T = \text{Fe}$ | \uparrow | \downarrow | \uparrow | $\uparrow\uparrow$ | \uparrow | \uparrow |
| $T = \text{Co}$ | - | \uparrow | \uparrow | \uparrow | \uparrow | \downarrow |
| $T = \text{Cu}$ | \uparrow | \downarrow | \downarrow | \downarrow | \downarrow | \downarrow |

Tabelle 6.3.: Änderung der im Doniach-Bild relevanten physikalischen Größen der Mischungsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($T = \text{Fe}, \text{Co}$ und Cu). Als Ausgangspunkt für eine Ermittlung der unterschiedlichen Abhängigkeiten des Zellvolumens V , der Kopplungskonstanten \mathcal{J} , der Kondo-Temperatur T_K , der „nackten“ Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{N}(E_F)$, der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ sowie der effektiven Spinrentartung \mathfrak{N} dient die ternäre Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 . Die Pfeile deuten einen Anstieg bzw. eine Reduzierung der jeweiligen Größe im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 an.

nung der Systeme im Rahmen des Doniach-Bildes von Bedeutung sind, in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Aufgelistet wurden hier neben dem Zellvolumen V , der Austauschwechselwirkung \mathcal{J} und der Kondo-Temperatur T_K auch die „nackte“ Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{N}(E_F)$, die Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ sowie die effektive Spinrentartung \mathfrak{N} . Die Pfeile in Tabelle 6.3 beschreiben einen Anstieg bzw. eine Reduzierung der jeweiligen Größe in Bezug auf die ternäre Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 .

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse ist es nun möglich die untersuchten Kondo-Systeme im Doniach-Bild einzuordnen [62]. Der erfolgreichen Zuteilung benötigt es allerdings einer Erweiterung des klassischen Diagramms um Entartungsgrade $\mathfrak{N} > 2$. Hieraus ergibt sich ein Bild in einer leicht modifizierten Form, wie es in Abbildung 6.11 graphisch dargestellt ist. Im Gegensatz zu Doniachs herkömmlichen Bild ist hier eine zusätzliche Linie für eine erhöhte effektiven Spinrentartung $\mathfrak{N} = 4$ eingezeichnet, die die FF-Grenzfläche parallel zu einer geringeren Hybridisierungsstärke verschiebt.

Am Fuße dieser Linie ist rechter Hand die Lage der Muttersubstanz CeNi_9Ge_4 mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Position dieser exotischen Verbindung zeigt deutlich, dass sie sich im Normalfall ($\mathfrak{N} = 2$) durch antiferromagnetische Ordnung auszeichnen müsste. Jedoch führt die erhöhte effektive Grundzustandsentartung zu

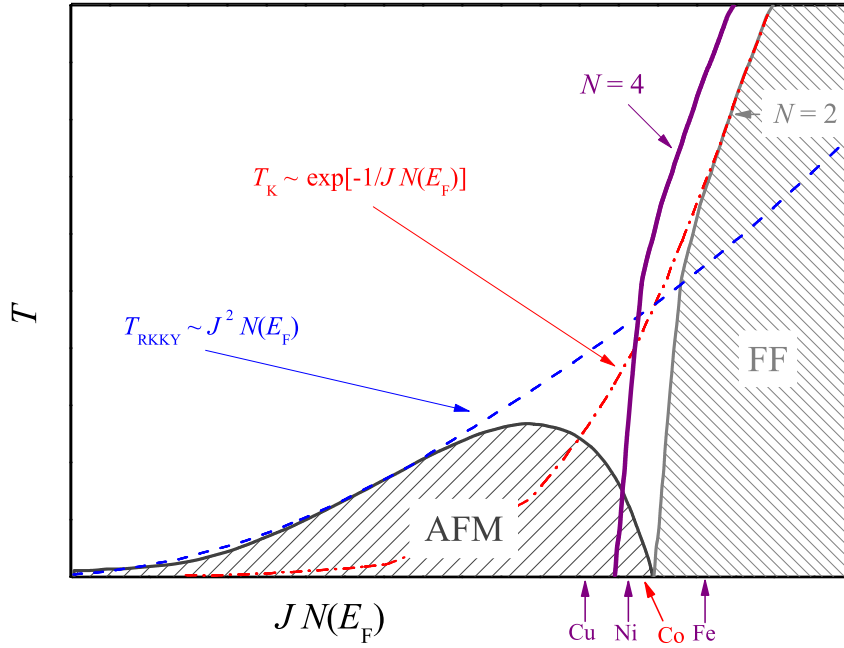


Abbildung 6.11.: Modifiziertes Doniach-Diagramm zur Aufklärung der vorherrschenden Tuningmechanismen in $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($\text{T} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ und Cu). Die schraffierten Flächen bzw. gestrichelten Linien zeigen das herkömmliche Bild für typische Kondo-Systeme $\mathfrak{N}=2$. Systeme mit einer erhöhten effektiven Spinartung $\mathfrak{N} \approx 4$ (CeNi_9Ge_4 bzw. $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$) können anhand der bekannten Auftragung nicht eingeordnet werden. Für derartige Systeme wurde die FF-Grenzfläche parallel zu geringeren Hybridisierungsstärken hin verschoben.

einer Unterdrückung der antiferromagnetischen Korrelationen, die in μSR -Experimenten beobachtet wurden [100].

Das Auftreten eines antiferromagnetischen Übergangs für $x \geq 0.4$ in der Kupferreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ist in guter Übereinstimmung mit dem modifizierten Doniach-Bild in Abbildung 6.11. Durch den sukzessiven Austausch der beiden Übergangsmetalle Kupfer und Nickel steigt das Zellvolumen V signifikant an und demzufolge sinkt die Austauschwechselwirkung \mathcal{J} (siehe Tabelle 6.3). Gleichzeitig fällt auch die Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{N}(E_F)$ mit zunehmender Kupferkonzentration ab. In Kombination resultiert daraus eine Verschiebung von $\mathcal{J}\mathcal{N}(E_F)$ zu geringeren Hybridisierungsstärken, wie es in Abbildung 6.11 für die Verbindung $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$ durch einen Pfeil links von der Ausgangssubstanz CeNi_9Ge_4 gekennzeichnet ist. Parallel zur Hybridisierung erfährt auch die effek-

tive Grundzustandsentartung \mathfrak{N} im Kupfersystem eine sukzessive Reduktion von $\mathfrak{N} = 4$ (modifiziert) zu $\mathfrak{N} = 2$ (herkömmlich). Dieses Zusammenspiel ermöglicht in diesem System erst die Ausbildung eines quantenkritischen Szenarios bei $x \approx 0.4$ [28].

Wie schon die Kupfersubstitutionsreihe kann auch das Eisensystem im Rahmen des Doniach-Bildes erklärt werden. Auch hier sinkt $\mathcal{J}(V)$ mit steigender Eisenkonzentration ab, jedoch steigt die Elektronenzustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{N}(E_F)$ drastisch an. Trotz der gegenläufigen Entwicklung von $\mathcal{J}(V)$ und $\mathcal{N}(E_F)$ ergibt sich in Summe eine Erhöhung der Hybridisierung $\mathcal{JN}(E_F)$ für das System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) (siehe Tabelle 6.3). Ein derartiger Anstieg von $\mathcal{JN}(E_F)$ ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Verbindungen innerhalb des Doniach-Bildes in Richtung der unmagnetischen Seite, wie es in Abbildung 6.11 graphisch dargestellt ist. Allerdings erfolgt innerhalb des Eisensystems, aufgrund des simultanen Anstiegs von T_K und Δ_{1-2} , keinerlei Änderung des Entartungsgrades [144]. Vielmehr wird die erhöhte Entartung beibehalten und die Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) müssen entlang der $\mathfrak{N} = 4$ -Linie (modifiziert) im Doniach-Bild eingeordnet werden.

Die beobachtete magnetische Ordnung für $x \geq 0.4$ in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) kann sowohl im Rahmen des klassischen, als auch im modifizierten Doniach-Bild nicht erklärt werden. Während V keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit aufweist, ergibt sich aus den Anpassungen des „resonant-level“-Modells an die spezifischen Wärme Daten ein Anstieg von \mathcal{J} mit steigender Cobaltkonzentration. Des Weiteren erfolgt aufgrund der Substitution von Nickel durch Cobalt eine Reduzierung der $3d$ -Elektronenzahl, die einhergeht mit einem Anstieg in der Zustandsdichte an der Fermi-Kante $\mathcal{N}(E_F)$. Die Entwicklung der beiden letzteren Größen führt wiederum zu einer Verschiebung der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ zu höheren Werten (siehe Tabelle 6.3). Selbst wenn sich diese Verschiebung noch im magnetischen Bereich des herkömmlichen Doniach-Bildes ($\mathfrak{N} = 2$) befinden würde, wie es in Abbildung 6.11 vorgeschlagen wird, kann nicht erklärt werden, warum mit zunehmender Hybridisierung die antiferromagnetische Übergangstemperatur

T_N ansteigt. Die pseudo-ternäre Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ist daher eines der wenigen Beispiele, dessen magnetisches Verhalten weder im herkömmlichen Doniach-Bild ($\mathfrak{N} = 2$) noch im modifizierten ($\mathfrak{N} = 4$) verstanden und beschrieben werden kann.

Der Grund für die Diskrepanzen bei der Ausbildung der verschiedenen Grundzustände in $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($T = \text{Fe, Co und Cu}$) ist auf eine unterschiedliche Balance der konkurrierenden Wechselwirkungen zurückzuführen. Im Kupfer- bzw. Eisensystem beschreibt die Kondo-Energie den dominierenden elektronischen Kontrollparameter. Aus diesem Grund lassen sich auch beide Systeme erfolgreich im Doniach-Bild einordnen. Das magnetische Tieftemperaturverhalten der Cobaltreihe widerspricht allerdings den Vorhersagen von Doniach. Ausschlaggebend hierfür scheinen signifikante, elektrostatische KF-Effekte zu sein, die trotz eines Anstieges der Kondo-Abschirmung zu einer Reduktion der Grundzustandsentartung in diesem System führen und die Ausbildung langreichweitiger magnetischer Ordnung ermöglichen. Da im klassischen Doniach-Bild aber allein die Interaktion zwischen Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung berücksichtigt wird, können Systeme deren Grundzustände von KF-Einflüssen dominiert werden, nicht im Rahmen dieses Modelles verstanden werden.

6. $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) für $T = \text{Fe}, \text{Co}$ und Cu

7. CeCo_9Ge_4

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass in den ternären Verbindungen CeNi_9X_4 (X: Si, Ge oder Ga) starke, von den $4f$ -Elektronen hervorgerufene, elektronische Korrelationen für die vielfältige und interessante Physik ausschlaggebend sind. Die $3d$ -Elektronen des Übergangsmetalls Nickel tragen hierbei nicht zur Ausbildung der unterschiedlichen Grundzustände bei.

Dagegen unterscheiden sich die 1-9-4 Verbindungen, in denen Nickel lückenlos durch Cobalt ersetzt wurde, durch einen zusätzlichen itineranten magnetischen Beitrag [202, 203, 204] der $3d$ -Elektronen. Dieser beinhaltet neben schwachem Ferromagnetismus in RCo_9Si_4 (R: Y, Pr, Nd und Sm) [205, 206] und Ferrimagnetismus in GdCo_9Si_4 [207, 208, 209] und TbCo_9Si_4 [207, 208] auch stark austauscherhöhten Pauli-Paramagnetismus in LaCo_9Si_4 [176, 210]. Letzterer kommt erst bei genauere Betrachtung der Magnetisierungsdaten zum Vorschein [176]. Diese sind durch einen sehr starken S-förmigen Anstieg innerhalb eines schmalen Magnetfeldbereichs gekennzeichnet [211]. Zum ersten Mal konnte ein derartiger itineranter metamagnetischer Phasenübergang [212, 213] 1978 an der Verbindung YCo_2 beobachtet werden [214]. Der hysteretische Verlauf des Übergangs deutet auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin. Ist der Übergang allerdings zweiter Ordnung, und dies ist der Fall in LaCo_9Si_4 , wird er als Quantenphasenübergang bezeichnet [215]. Somit besitzt der itinerante metamagnetische Phasenübergang in der Verbindung LaCo_9Si_4 zusätzliche Anzeichen für metamagnetische Quantenkritikalität [211].

Die entsprechende Cerverbindung CeCo_9Si_4 zeichnet sich durch eine Koexistenz von $4f$ - und $3d$ -Magnetismus aus, die bei der Bildung des Grundzustands involviert sind [216, 217]. Dieser bleibt allerdings bis hin zu starken externen Magnetfeldern paramagnetisch. Thermodynamische Untersuchungen weisen auf zwischen-

valentes Verhalten der Ceratome hin [69]. Das bedeutet, dass die Ceratome in dieser Verbindung nahe der unmagnetischen Ce^{4+} -Valenz vorliegen [134]. Somit führt die Hybridisierung der 4*f*-Zustände mit den Leitungsbändern in dieser Verbindung, im Vergleich zu den weiteren Vertretern der RCo_9Si_4 -Familie, zu einer Abschwächung der magnetischen Korrelationen und daraus resultierend zu einer hohen Kondo-Energie [176, 216].

Die Vielfalt an RCo_9Si_4 -Verbindungen zusammen mit den Ergebnissen der pseudoternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [36] (siehe auch **Kapitel 6**) lassen darauf hoffen, bei der Suche nach neuartigen Verbindungen der 1-9-4 Familie im ternären Phasendiagramm Ce/La-Co-Ge fündig werden zu können.

In diesem Kapitel werden erste Ergebnisse der beiden stöchiometrisch geordneten, ternären Vertreter CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 vorgestellt.

7.1. Kristallographische Ergebnisse

Eine Strukturuntersuchung sowie eine zusätzliche Ermittlung der Phasenreinheit der beiden Verbindungen CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 erfolgte mittels Pulver-XRD-Studien. Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse der polykristallinen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 7.1 a) bzw. b) graphisch dargestellt. Hier spiegelt sich die hochwertige Qualität der Proben an den Differenzplots zwischen gemessener und berechneter Intensität der Bragg-Reflexe wider. Diese hohe Probenqualität resultiert schließlich in geringen R-Werten der Verfeinerung. Somit nimmt das Gütekriterium R_F für die ternäre Cerverbindung CeCo_9Ge_4 einen Wert von 6.72 und für ihre homologe Lanthanverbindung einen Wert von 6.66 an. Über den gesamten Winkelbereich ($4^\circ \leq 2\Theta \leq 160^\circ$) lassen sich keine zusätzlichen Reflexe, die auf einen geringen Fremdphasenanteil schließen lassen, erkennen.

Demzufolge kristallisieren auch diese beiden neuen Vertreter der 1-9-4 Familie im typischen tetragonalen LaFe_9Si_4 -Strukturtyp (Raumgruppe: $I4/mcm$) [113] (zum Vergleich siehe Abbildung 4.1). In diesem Fall bleibt die kristallographische 4*a*-Wyckhoff-Position (422-Punktgruppensymmetrie) von den Lanthanoiden (Cer bzw.

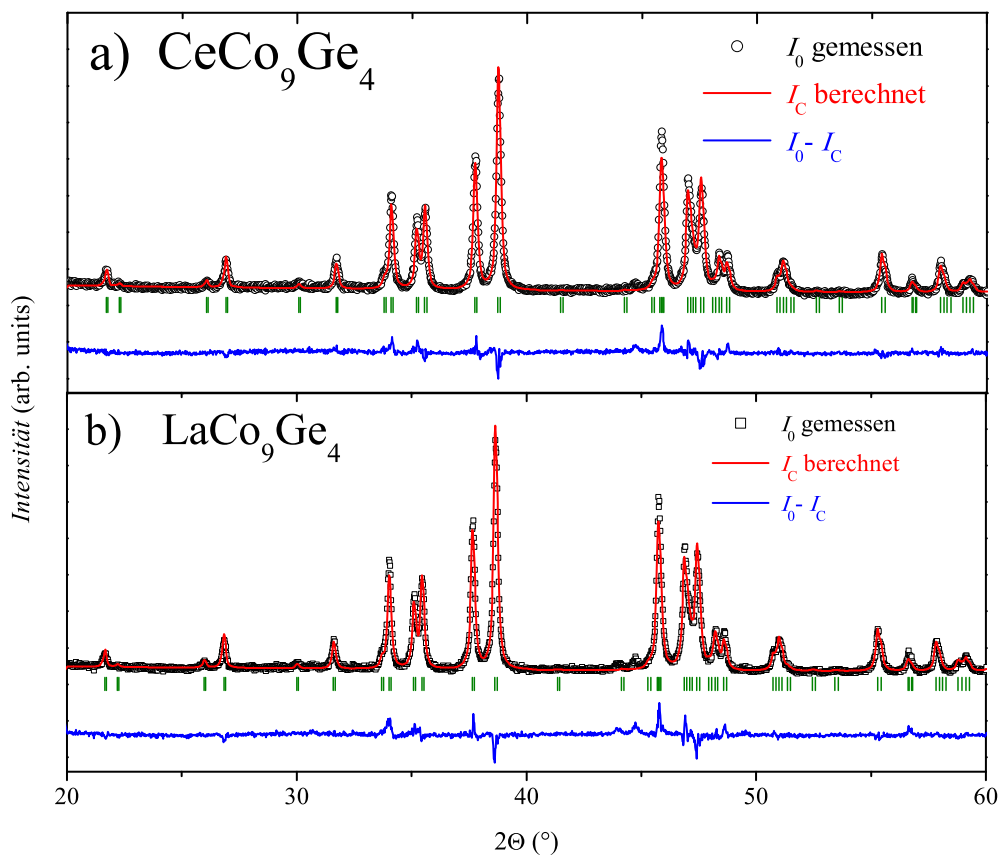


Abbildung 7.1.: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen an wärmebehandelten polykristallinen a) CeCo_9Ge_4 - bzw. b) LaCo_9Ge_4 -Proben. Die experimentellen Röntgendaten sind als Punkte bzw. Quadrate dargestellt. Die durchgezogenen Linien beschreiben zum einen das berechnete Profil (rot) und zum anderen die Differenzkurve zwischen beobachteter und berechneter Intensität (blau). Als vertikale Balken sind die berechneten Positionen der einzelnen Bragg-Reflexe beider Verbindungen gekennzeichnet.

Lanthan) und die $16l$ -Position von den Germaniumatomen besetzt. Das Übergangsmetall Cobalt ist über die drei kristallographisch verschiedenen $16k$ -, $16l$ - und $4d$ -Plätze verteilt.

Die Zellparameter, wie sie aus der Verfeinerung gewonnenen werden, betragen für die Cerverbindung CeCo_9Ge_4 $a = b = 7.9809(1) \text{ \AA}$ und $c = 11.8825(7) \text{ \AA}$. Die entsprechende Lanthanprobe LaCo_9Ge_4 liefert Zellkonstanten von $a = b = 7.9827(8) \text{ \AA}$ bzw. $c = 11.8743(7) \text{ \AA}$. Demzufolge besitzen diese beiden ternären Verbindungen ein um 8.0% bzw. 6.6% erhöhtes Elementarzellvolumen im Vergleich zu ihren Artverwand-

ten Siliziumverbindungen CeCo_9Si_4 [216, 217] bzw. LaCo_9Si_4 [176]. Dieser deutliche Unterschied in der Expansion der Zellvolumina zwischen Cer- und Lanthanproben lässt sich nicht nur aus den unterschiedlichen (Ionen)-Radien der beiden Hauptgruppenelemente erklären. Stattdessen dürfte der zusätzliche Volumenanstieg innerhalb der Cerverbindungen auf einer Änderung der Cervalenz von zwischenvalent für CeCo_9Si_4 [216, 217] zu einer dreifach positiven Valenz in CeCo_9Ge_4 basieren. Aufgrund eines derartigen Übergangs des Valenzzustands, der mit einem markanten Anstieg des Zellvolumens gekoppelt ist, wird für die Germaniumverbindung eine deutliche Reduktion der Hybridisierungsstärke vermutet. Ob diese Verringerung von $\mathcal{N}(E_F)$ die Verbindung CeCo_9Ge_4 tatsächlich in Richtung langreichweitiger magnetischer Ordnung überführt soll im Folgenden anhand detaillierter Studien zur magnetischen Suszeptibilität sowie zur spezifischen Wärme untersucht werden.

7.2. Magnetische Suszeptibilität

Die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität $\chi(T) = M(T)/H$ der beiden ternären Verbindungen CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 ist in Abbildung 7.2 für einen Temperaturbereich zwischen 2 K und 400 K aufgetragen.

Oberhalb von 200 K lässt sich die Suszeptibilität beider Verbindungen, analog zu den in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten 1-9-4 Verbindungen beschreiben. Auch für die Verbindung CeCo_9Ge_4 folgt die Suszeptibilität einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz $\chi(T) = C/(T - \Theta_p) + \chi_0$ (siehe Insert Abbildung 7.2) beschreiben. Das aus der Curie-Konstanten C bestimmte effektive magnetische Moment μ_{eff} von $5.21\mu_B$ offenbart jedoch deutliche Abweichungen vom theoretischen Wert für ein Ce^{3+} -Ion ($2.54\mu_B$). Diese Diskrepanz liegt in einem zusätzlichen magnetischen Beitrag begründet. Ob dessen Ursprung intrinsischer Natur ist, vergleichbar zu den RCo_9Si_4 -Verbindungen (siehe hierfür z.B. Referenz [176, 205, 209]), oder durch etwaige Verunreinigungen zustande kommt, wird hier durch eine genauere Betrachtung der temperaturabhängigen Suszeptibilität der homologen Lan-

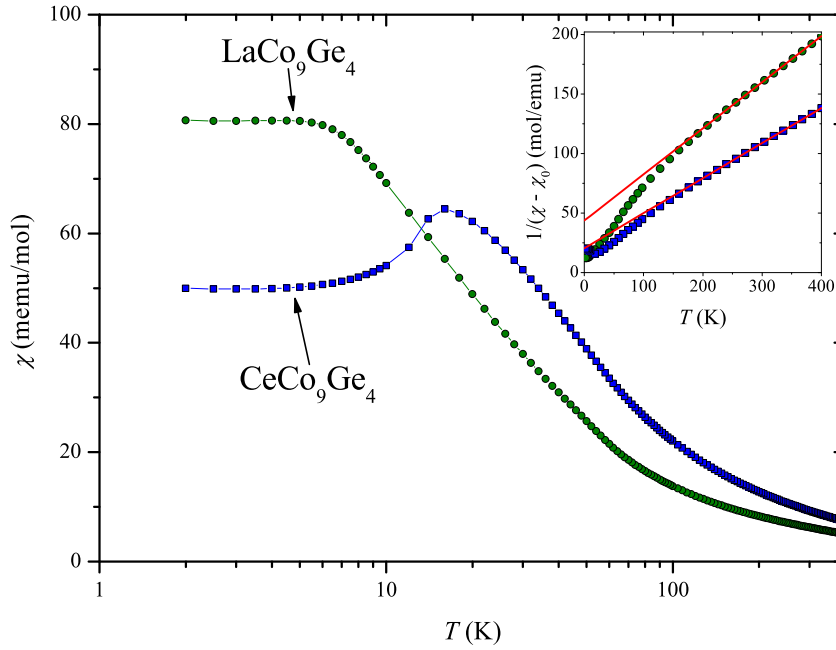


Abbildung 7.2.: Die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ der Verbindung CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 . Insert: Inverse Suszeptibilität $1/\chi(T)$ von CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 . Die durchgezogenen Linien beschreiben Anpassungen, basierend auf einem modifizierten Curie-Weiss-Gesetz.

thanverbindung ersichtlich.

Im Gegensatz zu den bisher im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lanthanverbindungen, die sich durch Pauli-Paramagnetismus auszeichnen (LaNi_9Ge_4 , LaNi_9Si_4 und LaNi_9Ga_4), besitzt LaCo_9Ge_4 oberhalb von 200 K ein ungewöhnlich starkes effektives magnetisches Moment von $4.54 \mu_B$. Diese Beobachtung legt den Verdacht nahe, dass innerhalb der homologen Cerverbindung zwei unterschiedliche magnetische Untergitter koexistieren. Während eines der beiden Gitter auf den lokalen magnetischen Momenten der Ce^{3+} -Ionen mit einem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\mu_{\text{eff}(\text{CeCo}_9\text{Ge}_4)}^2 - \mu_{\text{eff}(\text{LaCo}_9\text{Ge}_4)}^2} = 2.56 \mu_B$ basiert, beruht das zweite Untergitter auf dem $3d$ -Magnetismus des Übergangsmetall Cobalt, der zu einem μ_{eff} von $4.54 \mu_B$ führt.

Dieser Wert führt bei einer Temperatur von 2 K bei einem externen Magnetfeld von 3 T zu einer Sättigungsmagnetisierung von etwa $3 \mu_B$. Ein solch hoher Wert steht allerdings im Widerspruch zu der leicht konvexen Magnetisierungskurve mit

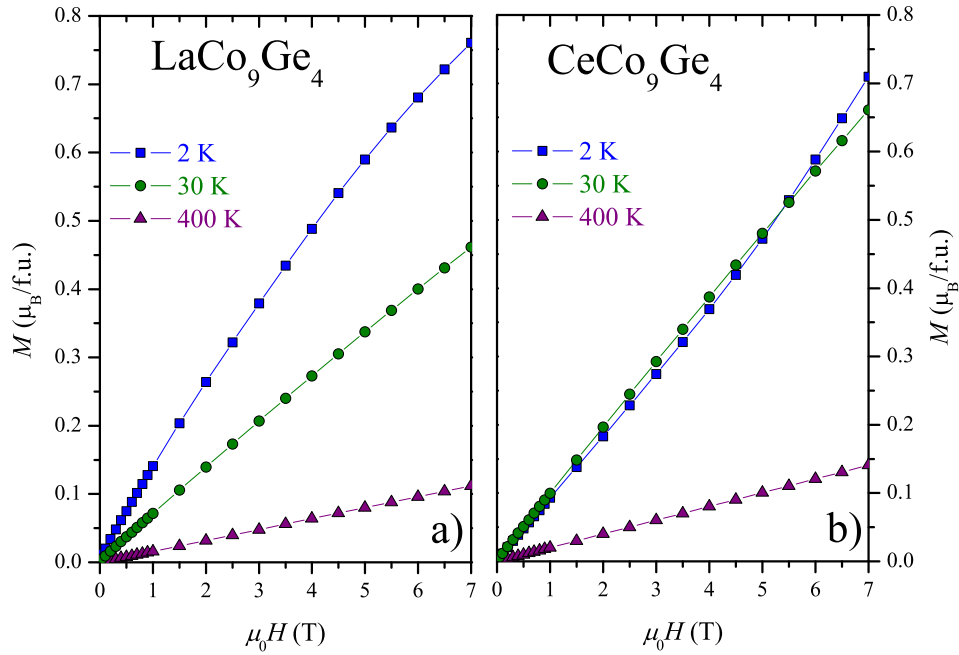


Abbildung 7.3.: Isothermische Magnetisierungskurven der Verbindungen a) LaCo_9Ge_4 und b) CeCo_9Ge_4 bei ausgewählten Temperaturen zwischen 2 K und 400 K für externe Magnetfelder bis 7 T.

$M(7\text{ T}) = 0.76 \mu_B$, wie sie für die Verbindung LaCo_9Ge_4 in Abbildung 7.3 a) gezeigt ist. Ein ähnliches Verhalten konnte von Michor *et al.* für die artverwandte 1-9-4 Verbindung LaCo_9Si_4 beobachtet werden. Diese Verbindung wurde als stark austauscherhöhter Pauli-Paramagnet diskutiert [176]. Das beobachtete Abflachen der Suszeptibilität unterhalb von 7 K (siehe Abbildung 7.2) bestätigt das vermutete itinerante Szenario für die ternäre Verbindung LaCo_9Ge_4 . Im selben Temperaturbereich offenbart die Suszeptibilität der entsprechenden Cerverbindung ein Maximum bei etwa 14 K. Diese Anomalie indiziert einen antiferromagnetischen Phasenübergang mit einer Néel-Temperatur T_N von etwa 12.5 K.

7.3. Spezifische Wärme

In Abbildung 7.4 ist die temperaturabhängige spezifische Wärme der beiden ternären Verbindungen CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 als $C(T)/T$ für Temperaturen zwischen 2 K und 300 K aufgetragen.

Zusätzlich zu den phononischen Beiträgen im Hochtemperaturbereich weist die spezifische Wärme von CeCo_9Ge_4 bei 12.5 K eine ausgeprägte Anomalie auf. Dieses Merkmal deutet auf einen Phasenübergang in einen magnetisch ordnenden Zustand hin und steht in guter Übereinstimmung zu den $\chi(T)$ -Daten. Allerdings nimmt die Néel-Temperatur dieses antiferromagnetischen Übergangs einen ungewöhnlich hohen Wert für magnetische Kondo-Systeme an. Nicht nur die Übereinstimmung zwischen Suszeptibilitäts- und spezifische Wärme Daten liefern ein eindeutiges Indiz für die intrinsische Natur der magnetischen Anomalie in CeCo_9Ge_4 , sondern auch die im Insert der Abbildung 7.4 gezeigte graphische Darstellung. Hier wurde die Néel-Temperatur der Verbindung CeCo_9Ge_4 mit den Werten für $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ergänzt [36]. Für die gesamte pseudo-ternäre Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 9$) zeigt sich eine lineare Abhängigkeit der Néel-Temperatur von der Cobaltkonzentration x .

Auch in der spezifischen Wärme für LaCo_9Ge_4 finden sich keinerlei Anzeichen von magnetischer Ordnung. Lediglich unterhalb von 10 K lässt sich, in Analogie zum beobachteten Abflachen von $\chi(T)$ (siehe Abbildung 7.2), ein geringer Anstieg feststellen, welcher auf einen itineranten magnetischen Beitrag schließen lässt.

Aufgrund der Tatsache, dass sich dieser itinerante $3d$ -Beitrag sowohl in der Cer- als auch in der Lanthanverbindung wiederfindet, ist es schwierig, den Sommerfeld-Koeffizienten γ des jeweiligen Materials exakt zu bestimmen. Im Insert b) der Abbildung 7.4 liefert eine herkömmliche $C(T)/T$ über T^2 -Auftragung γ -Werte von 642 mJ/molK^2 für CeCo_9Ge_4 bzw. 424 mJ/molK^2 für LaCo_9Ge_4 . Um den itineranten Beitrag der $3d$ -Elektronen allerdings vernachlässigen zu können, sowie den phononischen Anteil zu extrahieren, wurde Analog zu den vorangegangenen Kapiteln die spezifische Wärme der LaCo_9Ge_4 -Probe von der spezifischen Wärme der Cerverbindung subtrahiert.

Das Ergebnis liefert alleine den, vom Ceruntergitter hervorgerufenen magnetischen Beitrag zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$. Dieser Anteil ist in Abbildung 7.5 in einer semilogarithmischen Darstellung über der Temperatur aufgetragen. Ein erneuter $C(T)/T$ über T^2 -Plot offenbart somit einen bereinigten γ -Wert für das Cerunter-

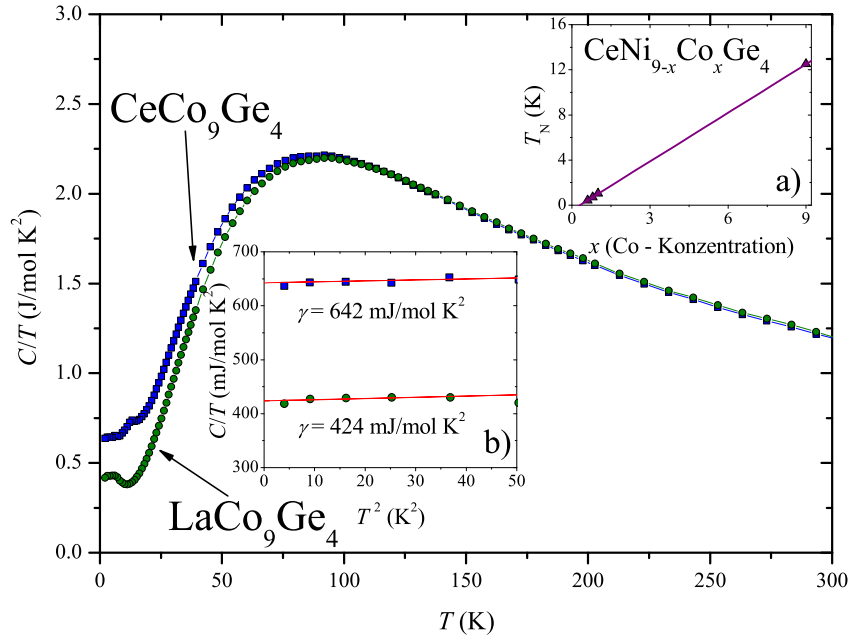


Abbildung 7.4.: Temperaturabhängige spezifische Wärme von CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 als $C(T)/T$ -Auftragung.

Insert a): Konzentrationsabhängigkeit der Néel-Temperatur T_N für die Substitutionsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 9$). Insert b): Tieftemperaturdaten zur spezifischen Wärme von CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 als $C(T)/T$ über T^2 -Auftragung.

gitter von 218 mJ/molK^2 . Dieser Wert liefert je nach zugrunde liegendem Modell für die ternäre Verbindung CeCo_9Ge_4 eine Kondo-Temperatur von $T_K^D \approx 40 \text{ K}$ [141] bzw. $T_K^R \approx 20 \text{ K}$ [72] (siehe Gleichungen 4.1 bzw. 4.2). Trotz des großen Unterschieds zwischen diesen beiden T_K -Werten lässt sich tendenziell doch eine deutliche Erhöhung der Kondo-Energie im Vergleich zur ternären Nickelverbindung CeNi_9Ge_4 ($T_K \approx 3.5 \text{ K}$) beobachten [32]. Nicht erklärbar ist allerdings das Auftreten von magnetischer Ordnung in CeCo_9Ge_4 . Erwartungsgemäß würde man bei einer Reduzierung der effektiven $3d$ -Elektronenzahl, wie sie bei einer Substitution von Nickel durch Cobalt vorliegt, eine Erhöhung der Hybridisierungsstärke und damit eine Verschiebung in Richtung eines paramagnetischen FF-Zustands vermuten [196] (siehe hierfür auch **Kapitel 6**). Um einen tieferen Einblick zu erlangen, welche Mechanismen in der ternären Verbindung CeCo_9Ge_4 die Ausbildung dieses ungewöhnlichen magnetischen Grundzustands suggerieren wird im Folgenden die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ genauer betrachtet. Diese ist im

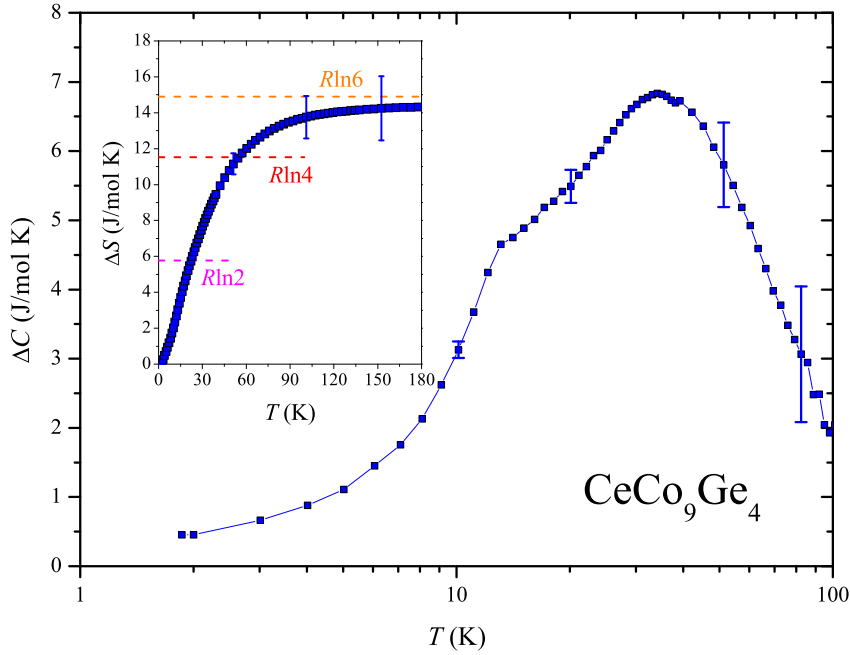


Abbildung 7.5.: Magnetischer Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ von CeCo_9Ge_4 für Temperaturen zwischen 1 K und 100 K. Der durch den Abzug der Lanthanverbindung ermittelte Fehler in der spezifischen Wärme ist als vertikale Balken über den gesamten Temperaturbereich eingezeichnet. Im Insert ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Entropie $\Delta S(T)$ von CeCo_9Ge_4 dargestellt.

Insert der Abbildung 7.5 für Temperaturen unterhalb von 180 K dargestellt. Oberhalb von 130 K tendiert $\Delta S(T)$ - im Rahmen des Fehlers - in Richtung des für sechsfach entartete Systeme erwarteten Wert von $R\ln 6$. Zu tiefen Temperaturen zeigen sich im Vergleich zu CeNi_9Ge_4 (siehe Abbildung 4.12), deutlich erhöhte Grenzwerte für $T_{R\ln 2}$ und $T_{R\ln 4}$ von ca. 22 K bzw. 55 K. Eine derartige Verschiebung der Entropie zu höheren Temperaturen signalisiert für CeCo_9Ge_4 einen deutlichen Anstieg der Kondo-Interaktionen sowie eine Modifizierung der energetischen Lagen der KF-Niveaus. Analog zu den vorangegangenen Kapiteln deutet die Verschiebung von $T_{R\ln 4}$ zu höheren Temperaturen auf zwei energetisch deutlich separierte Kramer-Dubletts ($\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$) hin.

Die auf experimentellen Ergebnissen basierenden Annahmen bzgl. der Kristallfeldaufspaltung der Ce^{3+} -Ionen sowie der charakteristischen Kondo-Energie der Verbindung CeCo_9Ge_4 sollen im Folgenden theoretisch belegt werden. Hierfür wurde

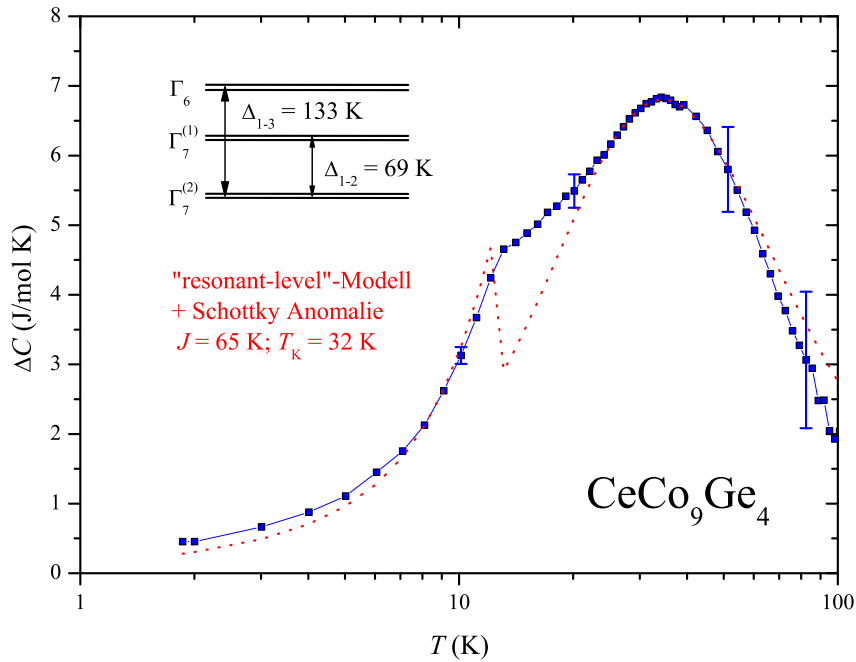


Abbildung 7.6.: Magnetischer Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ von CeCo_9Ge_4 für Temperaturen zwischen 1 K und 100 K. Die gestrichelte Linie kennzeichnet das Ergebnis einer Modellrechnung, welche sich aus einer Kombination aus dem „resonant-level“-Modell von Schotte & Schotte, eines Molekularfeld-Ansatzes sowie einer zusätzlichen Schottky-Anpassung zusammensetzt. Im Insert sind die daraus resultierenden Werte für die energetische Aufspaltung des Kristallfeldschemas der Ce^{3+} -Ionen gezeigt.

der magnetische Anteil zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ aus der Summe dreier Anpassungen beschrieben (siehe hierzu **Kapitel 5.3**). Der Tieftemperaturanteil wurde mit Hilfe des „resonant-level“-Modells von Schotte & Schotte [185] und eines zusätzlichen Molekularfeld-Ansatzes, der sich auf langreichweitige magnetische Ordnung beläuft, angepasst [182]. Dagegen weist das ausgeprägte Maximum bei ca. 35 K charakteristische Züge einer klassischen Schottky-Anomalie auf. Das Ergebnis der Überlagerung dieser Anpassungen ist in Abbildung 7.6 als gestrichelte Linie eingezeichnet. Unterhalb von 20 K lässt sich der Tieftemperaturbeitrag in $\Delta C(T)$, mit dem magnetischen Phasenübergang bei $T_N \approx 12.5$ K qualitativ reproduzieren. Mit Hilfe dieses theoretischen Modells lassen sich sowohl die Austauschwechselwirkung \mathcal{J} als auch die Kondo-Energie T_K gewinnen. Die resultierenden Werte für die ternäre Verbindung CeCo_9Ge_4 belaufen sich auf 65 K bzw. 32 K. Hierbei

stimmt der T_K -Wert der Kondo-Temperatur gut mit den bereits ermittelten Werten aus dem Sommerfeld-Koeffizienten bzw. der Entropie überein. Auch der Beitrag in $\Delta C(T)$ oberhalb von 20 K, der sich durch eine Schottky-Anomalie beschreiben lässt, kann mit diesem Modell gut wiedergegeben werden. Dieser Anteil resultiert aus elektrostatischen Effekten, die zu einer Aufspaltung des $J = 5/2$ Grundzustands des Ce^{3+} -Multipletts führen. Das Maximum lässt sich am besten mit Hilfe zweier Kristallfeldenergien von $\Delta_{1-2} = 69$ K und $\Delta_{1-3} = 133$ K beschreiben (siehe Insert Abbildung 7.6).

Diese signifikante Aufspaltung scheint die Erklärung für die Ausbildung langreichweitiger magnetischer Ordnung in CeCo_9Ge_4 zu liefern. Die Daten belegen eindeutig, dass die Aufspaltungsenergie zwischen dem Grundzustand des Kristallfelds und dem ersten angeregten KF-Niveau mit $\Delta_{1-2} = 69$ K die ungewöhnlich hohe Kondo-Energie von etwa 30 K noch deutlich überschreitet. Somit vermögen die Kondo-Wechselwirkungen lediglich das $\Gamma_7^{(2)}$ -Dublett abzuschirmen und es kann sich ein effektiv zweifach entarteter, magnetisch ordnender Grundzustand ausbilden.

7.4. Diskussion und Schlussfolgerung

In diesem Kapitel wurden erste kristallographische sowie thermodynamische Ergebnisse zweier neuer Vertreter der 1-9-4 Familie vorgestellt. Die beiden Verbindungen CeCo_9Ge_4 und LaCo_9Ge_4 kristallisieren in der für die RT_9X_4 -(R : Lanthanoid, T : Übergangsmetall, X : Elemente der dritten bzw. vierten Hauptgruppe) Gruppe typischen tetragonalen Struktur des LaFe_9Si_4 -Types (Raumgruppe: $I4/mcm$).

Magnetische Studien an polykristallinem CeCo_9Ge_4 legen die Koexistenz zweier verschiedener magnetischer Untergitter offen. Das Cer-basierte Gitter, welches ein effektives magnetischen Moment nahe dem des Ce^{3+} -Ions besitzt, bildet einen magnetisch geordneten Grundzustand mit einer Néel-Temperatur von $T_N = 12.5$ K aus. Das Cobaltgitter zeichnet sich hingegen durch itineranten $3d$ -Paramagnetismus aus.

Messungen zur spezifischen Wärme charakterisieren die Verbindung CeCo_9Ge_4 als ein antiferromagnetisch ordnendes Kondo-Gitter ($T_N = 12.5 \text{ K}$) mit einem leicht erhöhten Sommerfeld-Koeffizienten von $\gamma \approx 218 \text{ mJ/molK}^2$ und einer Kondo-Energie von ca. 32 K. Des Weiteren geht aus den Ergebnissen des magnetischen Anteils zur spezifischen Wärme $\Delta C(T)$ eine Kristallfeldschema des Cerzustandes hervor. Die quadratisch-antiprismatische Kristallfeldumgebung des Ce^{3+} -Ions führt für die Verbindung CeCo_9Ge_4 zu einer Aufspaltung des $J = 5/2$ Grundzustandes in drei Kramer-Dubletts. Während sich der Grundzustand im Falle von CeNi_9Ge_4 noch aus einem „Quasi“-Quartett der beiden niederenergetischen Kristallfeldzustände zusammengesetzt hat sind diese beiden Kramer-Dubletts für CeCo_9Ge_4 energetisch deutlich voneinander getrennt.

Das Zusammenspiel zwischen den beobachteten KF-Effekten und der im Vergleich zur ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 stark erhöhten Kondo-Abschirmung von etwa 32 K sind letztendlich ausschlaggebend für die Ausbildung eines antiferromagnetisch ordnenden, zweifach entarteten Grundzustand in CeCo_9Ge_4 .

8. Zusammenfassung

Als die SF-Verbindungen bereits in Vergessenheit geraten zu sein schienen, rückten sie zu Beginn der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts mit der Entdeckung sogenannter quantenkritischer Punkte erneut in den Fokus der experimentellen und theoretischen Festkörperphysik [21]. Im Bereich dieser magnetischen Instabilitäten gelingt es einem Material nicht, sich für einen Zustand magnetischer Ordnung oder einen bis hin zu tiefsten Temperaturen ungeordneten Zustand zu entscheiden. Stattdessen bildet sich ein neuartiger Zustand aus, dessen Wellenfunktion Coleman als eine: „fluctuating entangled mixture of the ordered, and disordered state“ bezeichnet [218].

Die Existenz dieser Quantenkritikalität ist allerdings nicht nur für die Grundlagenforschung von enormer Bedeutung, sondern vermag es auch, die Entwicklung anwendungsträchtiger Materialien stetig voranzutreiben. So ist man beispielsweise der Auffassung, dass derartige Quantenphasenübergänge als Schlüssel zum Verständnis der Kupratsupraleiter gelten. Durch gezielte Lochdotierung scheint auch die Hoch- T_C -Supraleitung aus einem neuen metallischen Zustand hervorzugehen [219]. Da die extrem robuste Supraleitung in dieser Materialklasse allerdings eine detaillierte Erforschung dieses Übergangs verhindert, dienen SF-Verbindungen als geeignete Modellsysteme zur Untersuchung quantenkritischer Phänomene [65].

Durch den gezielten Einsatz der drei klassischen Tuningparameter (i) chemische Substitution [25], (ii) hydrostatischer Druck [26] oder (iii) externes Magnetfeld [27] lässt sich die Temperatur unterhalb der ein SF-System magnetisch ordnet kontinuierlich variieren. Dahingehende Experimente konzentrierten sich in den letzten Jahren im Bereich der ternären Cerverbindungen im Wesentlichen auf Materialien der 1-2-2-Klasse wie CeNi_2Ge_2 [220, 221] bzw. der 1-1-5-Klasse mit Verbindungen

wie CeRhIn₅ oder CeCoIn₅ [222, 223, 224].

Eine weitestgehend unbekannte Verbindung, die sich ebenfalls durch eine Nähe zu einem QKP auszeichnet, stand im Blickpunkt dieser Arbeit. Hierbei handelt es sich um einen ternären Verteter der 1-9-4-Klasse, die Verbindung CeNi₉Ge₄. Trotz einer geringen Kondo-Temperatur von etwa 3.5 K liefert diese Substanz keinerlei Anzeichen magnetischer Ordnung [30, 33]. Diese Kuriosität liegt in der außergewöhnlich geringen Energie zwischen dem KF-Grundzustand und dem ersten angeregten KF-Niveau der Ce³⁺-Ionen begründet. Aufgrund der geringen Kondo-Energie von nur wenigen Kelvin bildet sich ein bis dato ungewöhnlicher, vierfach entarteter Grundzustand aus, der aus den beiden niederenergetischen Kramer-Doublets $\Gamma_7^{(2)}$ und $\Gamma_7^{(1)}$ besteht [32, 28]. Dieser führt zu einer Unterdrückung der antiferromagnetischen Korrelationen, die in μ SR-Experimenten beobachtet wurden [100]. Dank der durch das KF induzierten ungewöhnlichen Entartung der Zustände bot sich für die Verbindung CeNi₉Ge₄ zum ersten Mal die Möglichkeit, mit Hilfe des Kristallfeldes als neuartigen Tuningparameter die effektive Entartung des Grundzustandes \mathfrak{N} gezielt experimentell zu beeinflussen [24].

Bereits im Vorfeld dieser Arbeit gelang, innerhalb der pseudo-ternären Mischungsreihe CeNi_{9-x}Cu_xGe₄ ($0 \leq x \leq 1$) zum bis heute ersten und einzigen Male, der Beweis für Colemans theoretische Annahmen. In diesem System führt die sukzessive Substitution von Nickel durch Kupfer zur Ausbildung langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung ($x \geq 0.5$) und spiegelt bei der nominellen Konzentration $x \approx 0.4$ die Existenz eines quantenkritischen Punktes wieder [28]. Detaillierte Neutronenstreuexperimente attestierten, dass sich dieses quantenkritische Szenario nicht allein auf eine reduzierende Hybridisierungsstärke, wie sie durch die Substitution von Nickel durch Kupfer erwartet wird, zurückführen lässt [29]. Vielmehr lässt sich mit steigender Kupferkonzentration eine einhergehende Erhöhung der energetischen Aufspaltung zwischen Grundzustand ($\Gamma_7^{(2)}$) und erstem angeregtem Kramer-Dublett ($\Gamma_7^{(1)}$) beobachten. Erst die Kombination dieser beiden gegenläufigen Effekte bewirkt innerhalb dieser Mischungsreihe eine kontinuierliche Reduktion der effektiven Spinentartung des Grundzustands von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi₉Ge₄ auf

$\mathfrak{N} = 2$ für $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$.

Interessanterweise führt die Reduktion der effektiven $3d$ -Elektronenzahl, trotz steigender Hybridisierung innerhalb der Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), ebenfalls zu langreichweitiger magnetischer Ordnung. In diesem Fall erfolgt der Übergang zur magnetischen Ordnung allerdings sprunghaft und war somit nicht mit einem quantenkritischen Szenario verbunden [36]. Diese Diskrepanz deutet bereits an, dass die Reduktion der effektiven Spinentartung \mathfrak{N} wahrscheinlich den ausschlaggebenden Parameter für die Ausbildung langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung in $\text{CeNi}_{9-x}\text{T}_x\text{Ge}_4$ (T: Co, Cu) liefert. Ob ein derartiger Übergang in Richtung magnetischer Ordnung hingegen mit einem quantenkritischen Szenario verbunden ist scheint anderen Ursprungs zu sein. Anhand weiterer Substitutionsexperimente sollte deshalb auf experimenteller Ebene geklärt werden, ob die Quantenkritikalität in der Kupferserie alleine durch eine Reduktion der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ und der effektiven Spinentartung \mathfrak{N} hervorgerufen wird bzw. ob zusätzliche Effekte die Ausbildung eines quantenkritischen Szenarios unterstützen bzw. unterdrücken.

Zunächst erfolgte in **Kapitel 4** eine detaillierte Betrachtung der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$), in der Germanium sukzessive durch das isoelektronische Silizium ersetzt wurde [143]. Erwartungsgemäß führte die Reduzierung des Einheitszellenvolumens zu einem fortlaufenden Anstieg der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ mit steigender Siliziumkonzentration. Die mit diesem Anstieg einhergehende Änderung des Entartungsgrades \mathfrak{N} brachte aber keinen kontinuierlichen Übergang von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 6$ für CeNi_9Si_4 zum Vorschein. Stattdessen belegen detaillierte Untersuchungen zur spezifischen Wärme, zum spezifischen elektrischen Widerstand, sowie zur Thermokraft, dass bereits bei geringsten Dotierungsgraden eine einsetzende Reduzierung von \mathfrak{N} erfolgt. Zurückzuführen ist dieses unerwartete Verhalten auf eine markante Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)}\text{-}\Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts. Erst mit zunehmender Siliziumkonzentration erfolgt dann der vermutete Anstieg von \mathfrak{N} , bis schließlich für CeNi_9Si_4 die vollständige, sechsfache Entartung der Ce^{3+} -Ionen erreicht wird [35].

Anhand der Substitution von Germanium durch Gallium konnte in **Kapitel 5** für die Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) die Ausbildung langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung untersucht werden. Wider Erwarten konnte allerdings trotz übereinstimmender Reduzierung von $\mathcal{JN}(E_F)$ und \mathfrak{N} , im Gegensatz zur Kupferserie, kein vergleichbares Verhalten beobachtet werden. Stattdessen bildet sich bereits bei geringsten Dotierungsgraden ein magnetisch ordnender Grundzustand aus. Ausschlaggebend hierfür war auch in dieser Substitutionsreihe eine extrem starke energetische KF-Aufspaltung zwischen Grundzustand ($\Gamma_7^{(2)}$) und erstem angeregten Kramer Dublett ($\Gamma_7^{(1)}$). Somit erfolgte der Übergang des Entartungsgrades nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 2$ für CeNi_9Ga_4 .

Zusätzlich zu den Substitutionsexperimenten, die zu einem Austausch der Germaniumatome auf den 16l Wyckhoff-Positionen führten, erfolgten weitere Dotierungsversuche auf den Übergangsmetallplätzen. Im Widerspruch zu den Ergebnissen der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$ bewirkt eine zusätzliche Reduzierung der effektiven 3d-Elektronenzahl für die entsprechende Eisenreihe (siehe **Kapitel 6**) keinerlei magnetische Ordnung [144]. Der ausschlaggebende Unterschied kommt bei genauerer Analyse der Daten zur spezifischen Wärme in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) zum Vorschein. Diese belegen eindeutig, dass zusätzlich zum erwarteten Anstieg der Hybridisierungsstärke, nun keine Reduzierung der effektiven Spinentartung, wie sie in der Cobaltserie beobachtet wurde, sondern eine leichte Erhöhung von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi_9Ge_4 auf $\mathfrak{N} = 4$ für $\text{CeNi}_8\text{FeGe}_4$ erfolgt. In diesem Fall ist die Änderung von \mathfrak{N} auf den nahezu simultanen Anstieg von $\mathcal{JN}(E_F)$ und der Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)}$ - $\Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts zurückzuführen.

Um zusammenfassend eine aussagekräftige Beurteilung treffen zu können warum bei der Vielfalt dieser Substitutionsexperimente lediglich die Substitution von Nickel durch Kupfer in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) ein quantenkritisches Szenario hervorruft, wurden die relevanten Ergebnisse der unterschiedlichen Mischungsreihen in Tabelle 8.1 aufgelistet. Der Fokus hierbei lag, neben der konzentrationsabhängigen Entwicklung des Entartungsgrades \mathfrak{N} und der Hybridisierungsstärke

| Substitutionsreihe | \mathfrak{N} | magnetische Ordnung | $\mathcal{JN}(E_F)$ | QKP | Wyckhoff-Position | Referenz |
|---|----------------|---------------------|---------------------|-----|-------------------|----------|
| CeNi _{9-x} Fe _x Ge ₄ | ↑ | - | ↑ | - | 16l | [144] |
| CeNi _{9-x} Co _x Ge ₄ | ↓ | ✓ | ↑ | - | 16l | [36] |
| CeNi _{9-x} Cu _x Ge ₄ | ↓ | ✓ | ↓ | ✓ | 16k | [28, 29] |
| CeNi ₉ Ge _{4-x} Si _x | ↑ | - | ↑ | - | 16l | [143] |
| CeNi ₉ Ge _{4-x} Ga _x | ↓ | ✓ | ↓ | - | 16l | - |

Tabelle 8.1.: Übersicht der relevanten experimentellen Größen zur Identifizierung konkurrierender Wechselwirkungen innerhalb der unterschiedlichen Mischungsreihen der 1-9-4 Familie. Als Ausgangspunkt für die konzentrationsabhängige Entwicklung des effektiven Entartungsgrades \mathfrak{N} und der Hybridisierungsstärke $\mathcal{JN}(E_F)$ dient die ternäre Verbindung CeNi₉Ge₄. Somit deuten die Pfeile auf einen, durch die jeweilige Substitution hervorgerufenen Anstieg bzw. eine Reduzierung des jeweiligen Parameters hin. Für die Mischungsreihen, die sich durch magnetische Ordnung bzw. einen QKP auszeichnen wurde in der entsprechenden Spalte ein Haken gesetzt. Zusätzlich wurden noch die bei der jeweiligen Substitution betroffenen kristallographischen Wyckhoff-Positionen sowie die entsprechenden Referenzen aufgelistet.

ke $\mathcal{JN}(E_F)$, auch bei der Ausbildung magnetischer Ordnung sowie gegebenenfalls beobachteter quantenkritischer Szenarien. Diese Gegenüberstellung zeigt eindrucksvoll, dass weder die alleinige Reduzierung der effektiven Spinentartung, noch ihre Reduzierung in Verbindung mit einer sinkenden Hybridisierungsstärke ein eindeutiges Indiz für quantenkritisches Verhalten in diesen Verbindungen liefert.

Diese Behauptung lässt sich bei einem Vergleich der Ergebnisse für die Kupferserie mit denen der entsprechenden Cobalt- bzw. Galliumreihe manifestieren. Für alle drei Mischungsreihen bewirkt die jeweilige Substitution eine Reduzierung der effektiven Spinentartung von $\mathfrak{N} \leq 4$ für CeNi₉Ge₄ in Richtung eines magnetisch ordnenden Grundzustands ($\mathfrak{N} = 2$). Quantenkritisches Verhalten lässt sich wiederum nur für CeNi_{9-x}Cu_xGe₄ ($x \sim 0.4$) beobachten. Somit scheidet der Entartungsgrad \mathfrak{N} als eigenständige Steuerungsenergie für die Ausbildung eines QKP aus. Die Reduzierung ist lediglich gleichzusetzen mit der Ausbildung magnetischer Ordnung. Während sich die Absenz quantenkritischen Verhaltens für die Cobaltserie noch auf die gegenläufige Entwicklung von $\mathcal{JN}(E_F)$ und \mathfrak{N} zurückführen lässt, gelingt dies für den speziellen Fall der Galliumsubstitution nicht mehr. Hier verhalten sich

beide Kenngrößen im Einklang zur Kupferreihe. Somit lässt sich auch eine simultane Reduzierung der beiden Parameter als eindeutiger Hinweis für Quantenkritikalität ausschließen. Demzufolge muss ein weiterer Effekt existieren, dessen Einfluss ausschlaggebend für die signifikanten Unterschiede in den untersuchten Mischungsreihen ist.

Tatsächlich lassen die betroffenen Wyckhoff-Positionen bei den jeweiligen Substitutionen signifikante Unterschiede erkennen. Diese sind ebenfalls in Tabelle 8.1 für die unterschiedlichen Mischungsreihen gegenübergestellt. Auffallend hierbei ist, dass die Mischungsreihe $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ das einzig untersuchte System widerspiegelt, dessen Substitution auf der $16k$ -Symmetrie stattfindet. Für alle weiteren Dotierungsreihen erfolgt der Austausch auf den beiden $16l$ -Positionen. Diese befinden sich in der Einheitszelle (siehe Abbildung 4.1) in kristallographischer c -Richtung deutlich näher an den Ceratomen, als die $16k$ -Plätze. Somit scheinen diese Positionen den Kristallfeldparameter B_2^0 , der hauptsächlich für die Änderung des KF-Schems verantwortlich ist, deutlich stärker zu beeinflussen [29]. Gezielt lässt sich die Änderung dieses Parameters allerdings nur anhand aufwendiger Neutronenstreuexperimente bestimmen. Infolgedessen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer makroskopischer, thermodynamischer Parameter α eingeführt, der anhand magnetischer Entropiedaten eine Identifizierung der dominierenden Wechselwirkung für das jeweilige System ermöglicht. Neben einer Einteilung der Dominanz der konkurrierenden Effekte, gibt dieser Parameter auch Aufschluss auf die Stärke der $\Gamma_7^{(2)}$ - $\Gamma_7^{(1)}$ -Aufspaltungen [144].

Die Ergebnisse dieser Analyse belegen eindeutig, dass lediglich ein entsprechendes Zusammenspiel dreier Effekte zur Ausbildung eines quantenkritischen Punktes in diesen Systemen führen kann. Denn neben der simultanen Reduzierung von $\mathcal{JN}(E_F)$ und \mathfrak{N} spielt die Größe der KF-Aufspaltung bei geringen Dotierungsgraden eine entscheidende Rolle. Dieser Parameter spiegelt sich zwar auch in der effektiven Spinrentartung \mathfrak{N} wider, lässt sich allerdings experimentell nur äußerst schwer steuern, da hierfür die Substitution gezielt auf den entsprechenden kristallographischen Positionen stattfinden muss.

Ein weiteres Anliegen dieser Arbeit lag in der Erweiterung der breiten Palette stöchiometrischer Cerverbindungen der 1-9-4 Familie (für einen Überblick siehe Referenz [217]). In diesem Zusammenhang ist es gelungen, zwei neue ternäre Vertreter mit außergewöhnlichen Tieftemperatureigenschaften phasenrein zu synthetisieren und detailliert zu charakterisieren.

Bei der ersten Verbindung handelt es sich um das ternäre System CeNi_9Ga_4 (siehe **Kapitel 5**). Im Gegensatz zu ihren Verwandten CeNi_9Ge_4 [30, 33] und CeNi_9Si_4 [35] zeichnet sich diese Verbindung durch einen magnetisch ordnenden Grundzustand aus, bei dem Kondo-Interaktionen vernachlässigbare Werte annehmen. Aufgrund dieser Beobachtungen lässt sich dieses System auch nicht mehr der Klasse der magnetischen Kondo-Systeme zuordnen. Stattdessen gruppiert sich CeNi_9Ga_4 im Bereich der RKKY-Metalle ein. Bei der im Tieftemperaturbereich auftretenden magnetischen Anomalie handelt es sich nicht einfach um einen, von lokalen $4f$ -Momenten hervorgerufenen, antiferromagnetischen Übergang, wie er sich für eine Vielzahl intermetallischer Lanthanoidverbindungen wiederfindet. Vielmehr offenbaren ausführliche Untersuchungen zur magnetischen Suszeptibilität und zur spezifischen Wärme in dieser Verbindung unterhalb von 0.6 K mindestens zwei separate Anomalien, deren Natur einerseits antiferromagnetisch und andererseits ferromagnetisch zu sein scheint. Für eine endgültige Aufklärung der scheinbar äußerst komplexen magnetischen Struktur sind weiterführende mikroskopische Experimente unerlässlich.

Der zweite neue Vertreter der ternären 1-9-4 Verbindungen ist ebenfalls durch magnetische Ordnung der $4f$ -Momente gekennzeichnet. Allerdings wird der Magnetismus der Verbindung CeCo_9Ge_4 , die in **Kapitel 7** untersucht wurde, nicht alleine von den Momenten der Ce^{3+} -Ionen getragen [132]. Vielmehr liefert der, von den Übergangsmetallplätzen herrührende Magnetismus des Cobaltuntergitters einen zusätzlichen Beitrag zum effektiven magnetischen Moment. Während die Cermomente für die antiferromagnetische Ordnung unterhalb von 12.5 K verantwortlich sind, bewirken die Momente des Cobalts einen itineranten paramagnetischen Beitrag der Leitungselektronen.

Abschließend lässt sich festhalten, dass es sich bei der Klasse der 1-9-4 Verbindungen um eine Materialklasse handelt, die bis dato bei der Erforschung der Quantenphasenübergänge lediglich ein Randdasein im breiten Spektrum der SF-Verbindungen fristete. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch eingängig, dass diese Systeme, aufgrund ihrer Vielzahl interessanter aber auch exotischer Grundzustände, keineswegs den Vergleich zu scheuen brauchen. Vielmehr bieten diese Systeme noch einen enormen Spielraum für Experimentatoren aber auch Theoretiker, die sich der Erforschung der Quantenkritikalität verschrieben haben.

A. Mögliches quantenkritisches Szenario in $\text{CeNi}_9\text{Si}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)

In **Kapitel 5** konnte gezeigt werden, dass in der pseudo-ternären Substitutionsreihe $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) ein Übergang von einem RKKY-Metall, wie es in CeNi_9Ga_4 vorliegt, zu einem ungewöhnlichen SF-Verhalten in CeNi_9Ge_4 stattfindet. Auf den ersten Blick scheint es sich bei dieser Mischungsreihe um ein vielversprechendes System zu handeln, um die effektive Spinrentartung als Steuerungsenergie für ein quantenkritisches Szenario, innerhalb der 1-9-4 Verbindungen ein zweites Mal experimentell zu bestätigen.

Erstaunlicherweise war aber für dieses System der Übergang von langreichweitiger magnetischer Ordnung zu FF-Verhalten nicht mit der Existenz eines QKP verbunden. Bereits bei geringsten Galliumkonzentrationen tritt antiferromagnetische Ordnung auf, ohne Anzeichen logarithmischer Divergenzen in $\chi(T)$ und $C(T)/T$. Erklären lässt sich dieses Phänomen mit einer sofortigen Aufspaltung des $\Gamma_7^{(2)}$ - $\Gamma_7^{(1)}$ -Quartetts. Somit bewirkt die einsetzende Substitution von Germanium durch Gallium eine unverzügliche Reduzierung der effektiven Spinrentartung auf $\mathfrak{N}=2$ und ermöglicht die Ausbildung des magnetisch ordnenden Grundzustands. Während die KF-Aufspaltung in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) [28, 29] noch mit ausschlaggebend für das quantenkritische Verhalten war, scheint sie in der Galliumreihe derartige Verhalten zu unterdrücken (siehe **Kapitel 8**).

Um diese These weiter zu bekräftigen, wurden im Rahmen dieser Arbeit erste Verbindungen der pseudo-ternären Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Si}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) auf Quantenkritikalität hin untersucht. Aufgrund der markanten KF-Aufspaltung der beiden ternären Verbindungen CeNi_9Si_4 und CeNi_9Ga_4 (siehe **Kapitel 4** und **5**),

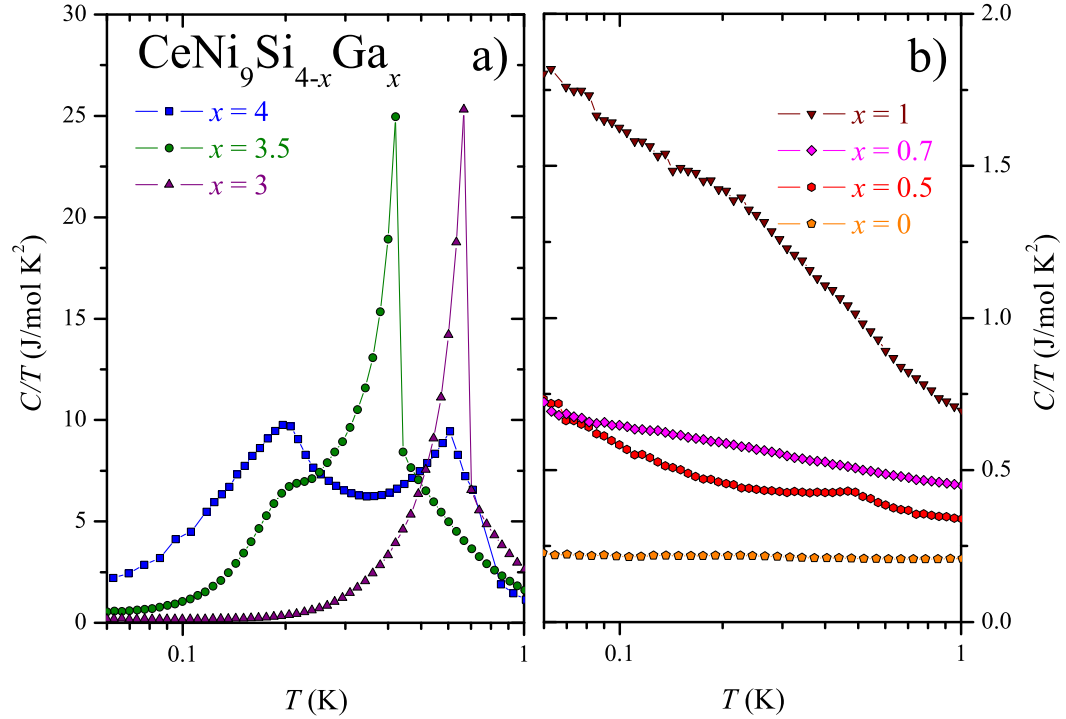


Abbildung A.1.: Semilogarithmische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme dividiert durch die Temperatur für die pseudo-ternäre Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Si}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$). Für $x=0.7$ zeigt sich über den gesamten Temperaturbereich eine logarithmische Divergenz in $C(T)/T$, die auf die Nähe zu einem QKP schließen lässt.

sollten KF-Effekte keinerlei Einflüsse mehr auf die Ausbildung der unterschiedlichen Grundzustände haben. Demzufolge erwartet man für die sukzessive Substitution von Silizium durch Gallium eine gezielte Entwicklung der Grundzustände über nahezu das gesamte Doniach-Bild hinweg und somit auch die Existenz eines QKP [62].

Bestätigt werden soll diese Überlegung anhand erster Messungen zur spezifischen Wärme. Diese ist für die Mischungsreihe $\text{CeNi}_9\text{Si}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) in den Abbildungen A.1 a) und b) semilogarithmisch als $C(T)/T$ über einen Temperaturbereich von 0.06 K bis 1 K aufgetragen. Die spezifische Wärme der Verbindungen mit hoher Galliumkonzentration ($x \geq 3$) in Abbildung A.1 a) ist geprägt durch markante Anomalien, die auf einen magnetischen Phasenübergang und somit einen antiferromagnetisch ordnenden Grundzustand hindeuten. Eine Reduktion der Galli-

umkonzentration bewirkt auf der siliziumreichen Seite eine Unterdrückung dieses Phasenübergangs. Zusätzlich erfolgt in diesem Konzentrationsbereich eine drastische Verringerung der $C(T)/T$ -Werte und es bildet sich schließlich für die ternäre Verbindung CeNi_9Si_4 das lehrbuchartige Kondo-Gitter-Verhalten mit $\gamma = 155 \text{ mJ/molK}^2$ aus [35].

Von besonderem Interesse stellt sich dabei der Bereich um die Verbindung mit nomineller Zusammensetzung $\text{CeNi}_9\text{Si}_{3.3}\text{Ga}_{0.7}$ heraus. Hier bewirkt die Verringerung der $C(T)/T$ -Werte eine logarithmische Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bis zur tiefsten Temperatur von 0.06 K. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Systeme, in denen sich die beiden konkurrierenden Effekte (Kondo-Effekt und RKKY-Wechselwirkung) durch vergleichbare Energien auszeichnen. Eine geringe Änderung der chemischen Zusammensetzung vermag das System in diesem Konzentrationsbereich von einem magnetisch geordneten Grundzustand in einen ungeordneten zu überführen. Somit liefert die Divergenz des Sommerfeld-Koeffizienten über mehr als eine Temperaturdekade einen ersten klaren Hinweis auf quantenkritisches Verhalten in diesem System und besagt, dass der Phasenübergang am absoluten Temperaturnullpunkt auftritt. Demzufolge wird er nicht mehr durch klassische thermische Fluktuationen, sondern alleine durch Quantenfluktuationen getrieben [66, 225].

Um den endgültigen Beweis für ein quantenkritisches Szenario in $\text{CeNi}_9\text{Si}_{4-x}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 4$) zu erbringen, sind für die Zukunft zusätzliche Untersuchungen, sowohl makroskopischer als auch mikroskopischer Natur, unerlässlich.

B. Physikalische Eigenschaften

potentieller $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ - Fremdphasen

In den vorangegangenen Kapiteln zeichneten sich einige Verbindungen der untersuchten Mischungsreihen durch einen geringen Anteil einer binären bzw. pseudo-binären Sekundärphase aus. Anhand einer gezielten Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme, hochauflösender EDX-Messungen sowie einer detaillierten Literaturrecherche der relevanten Phasendiagramme, konnte diese Fremdphase zunächst innerhalb der ternären Verbindung CeNi_9Ge_4 als Ni_3Ge identifiziert werden [226]. Eine sukzessive Substitution von Nickel durch Eisen bewirkt im System $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ auch innerhalb der Fremdphase Ni_3Ge eine zunehmende Entmischung der beiden Übergangsmetalle auf den Nickelpositionen und führt somit zu einer pseudo-binären Struktur.

Für eine detaillierte Untersuchung möglicher Einflüsse der Fremdphasen auf das physikalische Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten 1-9-4 Verbindungen, wurden drei ausgewählte polykristalline Proben des Systems $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ mit $x = 0, 0.13$ und 0.33 hergestellt. Bei der Synthese wurde stöchiometrisch abgewogenes Nickel, Germanium und gegebenenfalls Eisen in einem Lichtbogenofen (siehe hierfür **Kapitel 3.1**) sechsfach aufgeschmolzen und bei einer Temperatur von 800°C für drei Tage in einer Quarzglasampulle einer Wärmebehandlung unterzogen. Der aufgetretene Massenverlust lag für alle drei Verbindungen unterhalb von 0.1% . Im Folgenden sind die kristallographischen und physikalischen Ergebnisse zur magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$, zur spezifischen Wärme $C(T)$ und zum spezifischen elektrischen Widerstands $\rho(T)$ der Mischungsreihe $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ zu-

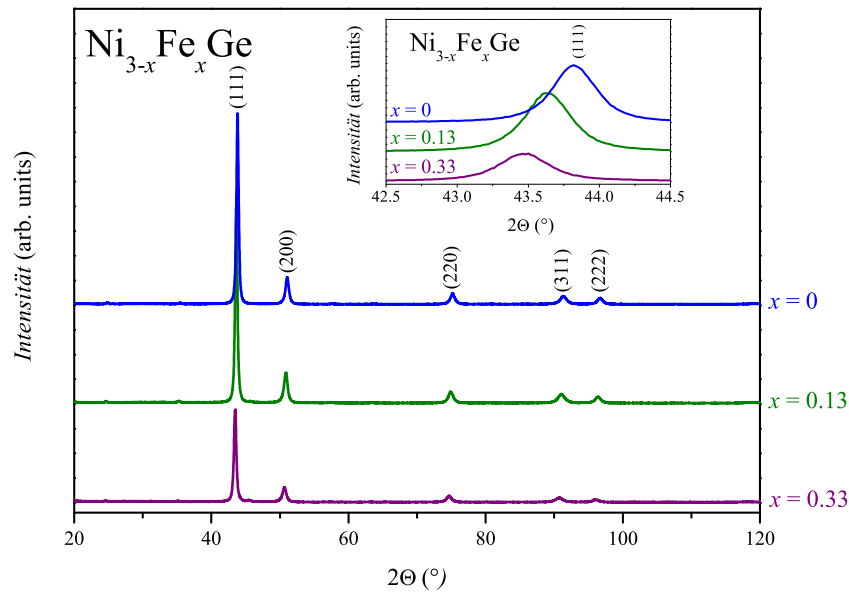


Abbildung B.1.: Röntgenpulverdiffraktogramme ausgewählter polykristalliner Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 0.33$).

sammengefasst.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die synthetisierten Verbindungen der Substitutionsreihe $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($x = 0, 0.13$ und 0.33) kristallisieren in der gleichen kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur wie Cu_3Au [227]. In dieser Struktur, deren Raumgruppe $Pm-3m$ (Nr. 221) entspricht, besetzt Germanium die Eckenpunkte der Einheitszelle, während sich die Übergangsmetalle Nickel und Eisen auf den flächenzentrierten Positionen anordnen.

In Abbildung B.1 sind die röntgenographischen Pulverdiffraktogramme dieser Verbindungen gezeigt. Diese weisen bei einem 2Θ -Winkel von etwa 44° einen signifikanten (111)-Reflex auf. Der Beugungswinkel dieses Reflexes entspricht exakt der Position des unbekannten Röntgenreflexes der Verbindung CeNi_9Ge_4 (siehe Abbildung 4.2). Alle weiteren Reflexe dieser Fremdphasen sind von so geringer Intensität, dass sie für die Untersuchung an den Kondo-Systemen dieser Arbeit unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Für die binäre Verbindung Ni_3Ge erreichen die kubischen Gitterkonstanten Werte von 3.572 \AA [227]. Durch sukzessive Substitution

von Nickel durch Eisen wächst das Elementarzellenvolumen kontinuierlich an und somit verschieben auch ihre Reflexe zu geringeren Beugungswinkeln (siehe Insert Abbildung B.1). Ein vergleichbares Szenario lässt sich für die Konzentrationsabhängigkeit des (111)-Reflexes innerhalb der Diffraktogramme der Mischungsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ wiederfinden (siehe Abbildung 6.1).

Magnetische Suszeptibilität

Für eine Charakterisierung des magnetischen Verhaltens des Systems $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) wurde die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ bei einem äußeren Magnetfeld von 0.5 T gemessen. Diese ist, für die drei Verbindungen mit $x = 0, 0.13$ und 0.33 in Abbildung B.2 linear über der Temperatur aufgetragen.

Die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ der binären Verbindung Ni_3Ge weist über den Temperaturbereich von 2 K bis 400 K eine nur mäßige Temperaturabhängigkeit auf, wie sie für paramagnetische Materialien zu erwarten ist. Bei 2 K erreicht die Suszeptibilität einen Wert von 0.32 memu/mol. Durch sukzessive Substitution von Nickel durch Eisen ändert sich das $\chi(T)$ -Verhalten drastisch. In erster Linie spiegelt sich diese Änderung in einer signifikanten Erhöhung der 2 K - Werte auf 250 memu/mol für $\text{Ni}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}\text{Ge}$ bzw. 900 memu/mol für $\text{Ni}_{2.67}\text{Fe}_{0.33}\text{Ge}$ wider. Ein derartiger Anstieg der magnetischen Suszeptibilität ist charakteristisch für Systeme, die ferromagnetisch ordnen.

Diese Vermutung lässt sich mit Hilfe der inversen Suszeptibilität, wie sie in Abbildung B.3 dargestellt ist, bestätigen. Für Temperaturen oberhalb von 150 K zeigt die Verbindung Ni_3Ge paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten mit $\chi(T) = C/(T - \Theta_p) + \chi_0$ (siehe durchgezogene Linie in Abbildung B.3 a)). Der temperaturabhängige Beitrag der Leitungselektronen χ_0 , der von den Messwerten abgezogen wurde, nimmt für die binäre Verbindung einen Wert von etwa 0.1 memu/mol an. Aus der Curie-Konstanten C lässt sich, anhand dieser Auftragung, ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $0.46 \mu_B$ bestimmen. Der Wert der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ_p beträgt für Ni_3Ge -47.1 K und deutet auf antiferromagnetische Fluktuationen innerhalb dieser Verbindung hin.

Für die eisenhaltigen Verbindungen lässt sich mit steigendem Dotierungsgrad eine

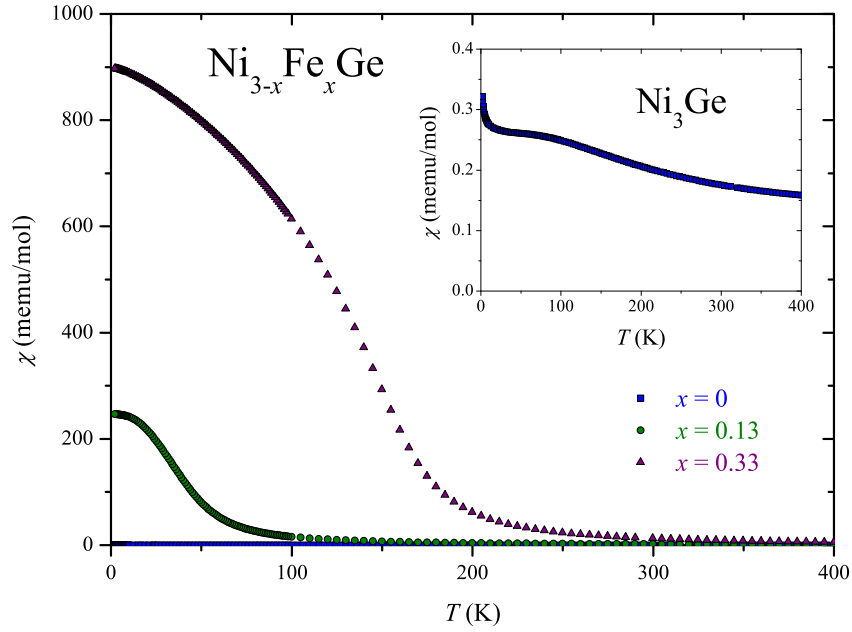


Abbildung B.2.: Die magnetische Suszeptibilität $\chi(T)$ der pseudo-binären $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ -Serie in einem äußeren Magnetfeld von 0.5 T linear über der Temperatur aufgetragen. Das Insert zeigt eine Vergrößerung der Suszeptibilität von Ni_3Ge .

kontinuierliche Verschiebung des Bereiches, unterhalb der die Suszeptibilität vom linearen Curie-Weiss-Verhalten abweicht, zu höheren Temperaturen beobachten. Während diese Temperatur für $x = 0.13$ bereits einen Wert von etwa 200 K erreicht, lässt sich für $x = 0.33$ sogar eine Temperatur von etwa 300 K ermitteln. Diese signifikante Verschiebung geht mit einem markanten Anstieg von χ_0 , μ_{eff} und Θ_p für steigende Eisenkonzentrationen x einher. So steigt das effektive magnetische Moment kontinuierlich bis auf einen Wert von $3.39 \mu_B$ für $x = 0.33$ an. Diese Zunahme hat einen Vorzeichenwechsel der paramagnetischen Curie-Temperatur Θ_p von negativ für das binäre System Ni_3Ge (-47.1 K), zu positiven Werten für die eisenhaltigen Verbindungen zur Folge ($\Theta_p \approx +200$ K für $x = 0.33$). Gemeinsam mit der extremen Temperaturabhängigkeit liefern die markanten Anstiege von μ_{eff} und Θ_p ein eindeutiges Indiz auf langreichweitige ferromagnetische Ordnung innerhalb der Verbindungen mit nomineller Stöchiometrie $x = 0.13$ und 0.33 [228, 229]. Ferner lässt sich diese Beobachtung durch ein ausgeprägtes hysteretisches Verhalten der

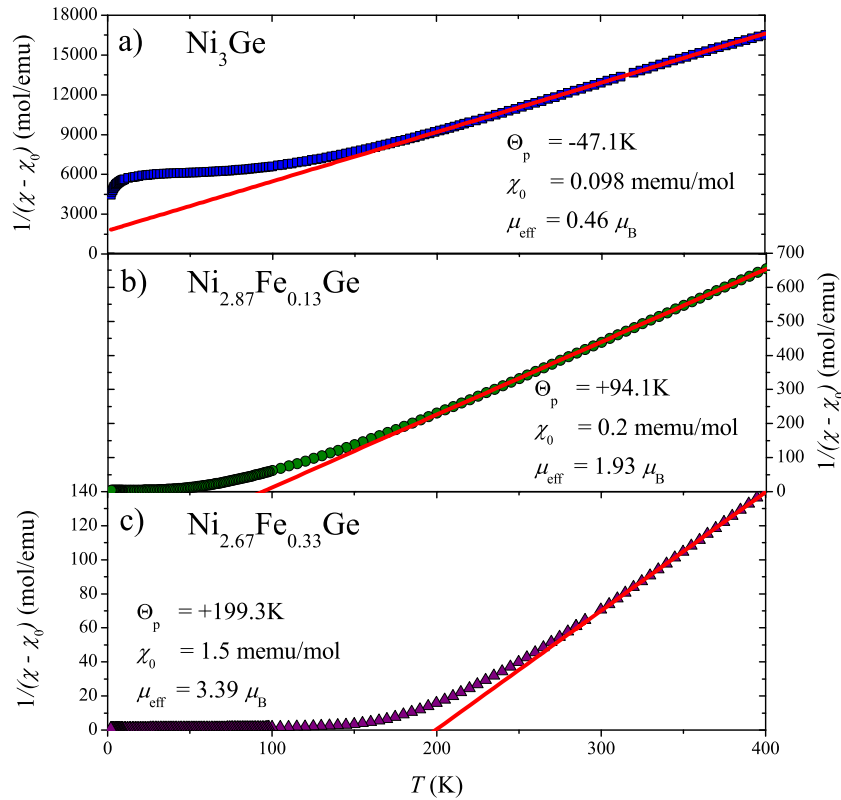


Abbildung B.3.: Lineare Darstellung der inversen Suszeptibilität der Verbindungen a) Ni_3Ge , b) $\text{Ni}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}\text{Ge}$ und c) $\text{Ni}_{2.67}\text{Fe}_{0.33}\text{Ge}$ über einen Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K.

Magnetisierungsdaten bestätigen.

Infolgedessen lassen sich aus diesen Ergebnissen zur magnetischen Suszeptibilität Rückschlüsse bzgl. des Einflusses der jeweiligen Fremdphase auf das magnetische Verhalten der relevanten 1-9-4 Verbindungen ziehen. Aufgrund geringer Suszeptibilitätswerte der binären, paramagnetischen Fremdphase Ni_3Ge sind ihre Auswirkungen auf das magnetische Verhalten der Kondo-Systeme, die sich durch stark erhöhte χ -Werte auszeichnen, vernachlässigbar. Dagegen spiegelt sich die ferromagnetische Natur der beiden Verbindungen $\text{Ni}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}\text{Ge}$ und $\text{Ni}_{2.67}\text{Fe}_{0.33}\text{Ge}$ auch in den magnetischen Eigenschaften der eisenhaltigen Verbindungen der Mischungsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ und $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ wider (siehe Abbildung 6.4 a) und b)). Die hier gezeigten Ergebnisse belegen eindeutig, dass die magnetische Ordnung in diesen Systemen nicht auf einen intrinsischen, itineranten Beitrag zurückzuführen

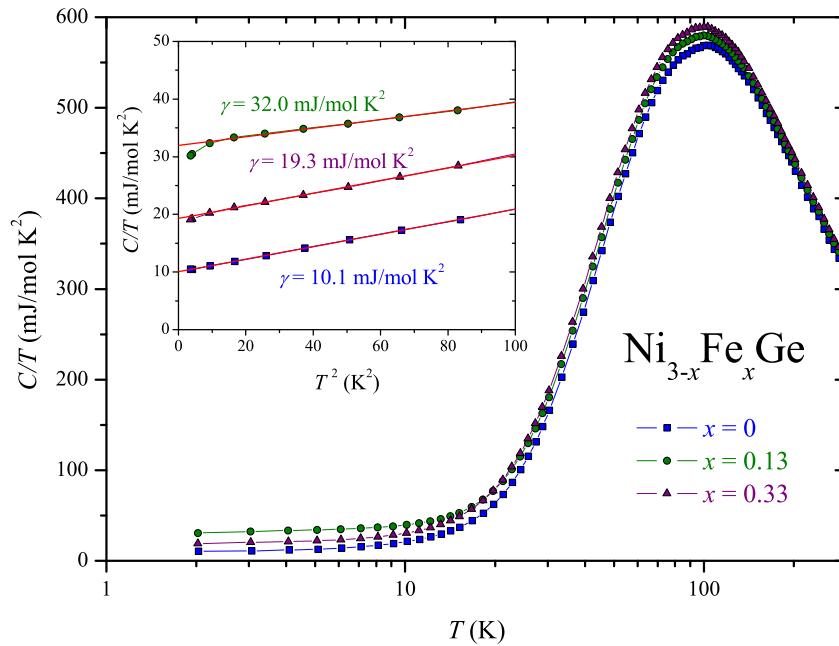


Abbildung B.4.: Spezifische Wärme der Mischungsreihe $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) in einer halblogarithmischen C/T über T -Auftragung. Das Insert zeigt für den Tieftemperaturbereich ($T < 10 \text{ K}$) eine C/T über T^2 -Auftragung.

ist. Stattdessen entwickelt sich der Magnetismus alleine durch die Existenz eines minimalen Anteils dieser pseudo-binären Fremdphasen. Da eine Trennung zwischen dem intrinsischen Magnetismus der Ce^{3+} -Ionen und der langreichweitigen magnetischen Ordnung der Fremdphasen nicht möglich ist, werden die in **Kapitel 6.2** gezeigten Ergebnisse zur magnetischen Suszeptibilität von $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$, nicht für die weitere Diskussion bezüglich des Zusammenspiels der konkurrierenden Wechselwirkungen herangezogen.

Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme der Substitutionsreihe $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ($0 \leq x \leq 0.33$) ist in Abbildung B.4 für Temperaturen zwischen 2 K und 300 K in einer halblogarithmischen Darstellung als C/T über T aufgetragen.

Im Temperaturbereich von 300 K bis 10 K ist das Verhalten der spezifischen Wärme für alle drei Verbindungen von phononischen Anregungen dominiert. Unterhalb von 10 K bildet sich dagegen das, für metallische Systeme typische, FF-Verhalten

aus. Eine C/T über T^2 - Auftragung, wie sie im Insert der Abbildung B.4 dargestellt ist, zeigt, dass die spezifische Wärme innerhalb dieses Temperaturbereichs einem linearen Potenzgesetz mit $C = C_{\text{el}} + C_{\text{ph}} = \gamma T + \beta T^3$ folgt. Erstaunlicherweise weist der Sommerfeld-Koeffizient γ mit Werten zwischen 10 mJ/molK^2 für $x=0$ und 32 mJ/molK^2 für $x=0.13$ im Vergleich zu klassischen Metalle deutlich erhöhte Werte auf, deren Ursache bislang nicht geklärt ist. Allerdings befinden sich diese Werte deutlich unterhalb der γ -Werte, der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kondo-Systeme. Somit sollte der Einfluss der Fremdphasen für die spezifischen Wärme eine vernachlässigbare Rolle einnehmen.

Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ der pseudo-binären Mischungsreihe $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ ist in Abbildung B.5 über einen Temperaturbereich von 1.8 K bis 400 K aufgetragen.

Das Transportverhalten der binären Verbindung Ni_3Ge zeichnet sich durch klassisches metallisches Verhalten aus. Dieses lässt sich, wie im Insert der Abbildung B.5 zu sehen, mit Hilfe einer Bloch-Grüneisen Anpassung mit einer Debye-Temperatur von 278 K, einer temperaturunabhängigen Konstanten B von $0.015 \mu\Omega\text{cmK}$ und einem Restwiderstand ρ_0 von $3.5 \mu\Omega\text{cm}$ beschreiben.

Durch sukzessive Substitution von Nickel durch Eisen weicht das Widerstandsverhalten der pseudo-binären Verbindungen sichtbar vom metallischen Verhalten der Verbindung Ni_3Ge ab. Analog zu den magnetischen Messungen treten auch in $\rho(T)$ deutliche Anzeichen für langreichweitige magnetische Ordnung auf. Dies ist durch ein drastisches Abknicken des Widerstands bei etwa 40 K für $x=0.13$ bzw. 150 K für $x=0.33$ gekennzeichnet.

Warum dieser ferromagnetische Übergang allerdings nicht in den Widerständen, der in **Kapitel 6.4** untersuchten Verbindungen der Mischungsreihen $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ bzw. $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ beobachtet werden konnte, lässt sich leicht verstehen. Die Ermittlung der Widerstandsdaten erfolgt nach dem Prinzip einer Pfadmessung, die stets den Weg des geringsten Widerstands einschlägt. Da die Restwiderstände ρ_0 , der Verbindungen $\text{Ni}_{2.87}\text{Fe}_{0.13}\text{Ge}$ mit $72 \mu\Omega\text{cm}$ und $\text{Ni}_{2.67}\text{Fe}_{0.33}\text{Ge}$ mit $196 \mu\Omega\text{cm}$, im

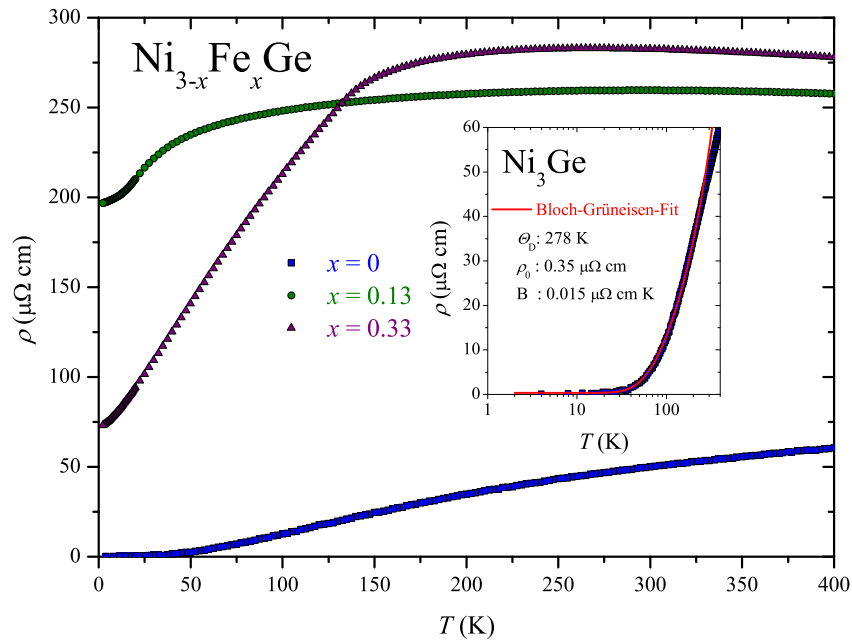


Abbildung B.5.: Der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ der Substitutionsreihe $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ für Temperaturen unterhalb von 400 K. Das Insert zeigt die Temperaturabhängigkeit von $\rho(T)$ der binären Verbindung Ni_3Ge in einer semilogarithmischen Auftragung. Die durchgezogene Kurve kennzeichnet eine theoretische Anpassung der $\rho(T)$ -Daten nach dem Bloch-Grüneisen Gesetz.

Vergleich zu den Kondo-Systemen deutlich erhöhte Werte aufweisen, geben die Widerstandsdaten in **Kapitel 6.4** lediglich die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Primärphase wieder. Auch die binäre Ni_3Ge -Fremdphase scheint keinerlei nennenswerten Einfluss auf das Widerstandsverhalten der $\text{Ce}/\text{LaNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ Verbindungen in **Kapitel 4** zu haben. Andernfalls müsste ihr Restwiderstand einen Wert von etwa $0.35 \mu\Omega\text{cm}$ annehmen.

Die innerhalb dieses Abschnitts dargestellten Ergebnisse zum Tieftemperaturverhalten der paramagnetischen, metallischen Verbindung Ni_3Ge weisen für die drei untersuchten physikalischen Messgrößen verschwindend geringe Werte auf. Somit konnte gezeigt werden, dass der Einfluss dieser binären Fremdphase auf die Tieftemperatureigenschaften der relevanten Kondo-Systeme vernachlässigbar ist. Im Gegensatz dazu lassen sich die Einflüsse der Sekundärphase für die eisenhaltigen Verbindungen nicht vollständig unterordnen. Aufgrund der auftretenden mag-

netischen Ordnung innerhalb Verbindungen des Systems $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ge}$ erfolgt eine signifikante Beeinflussung des magnetischen Verhaltens für $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ bzw. $\text{LaNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$, was einer detaillierten Auswertung der $\chi(T)$ -Daten entgegenwirkt.

Literaturverzeichnis

- [1] Bednorz, J. G.; Müller, K. A. *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189.
- [2] Grünberg, P.; Schreiber, R.; Pang, Y.; Brodsky, M. B.; Sowers, H. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2442.
- [3] Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2472.
- [4] Stewart, G. R. *Rev. Mod. Phys.* **1984**, *56*, 755.
- [5] Dagotto, E. *Science* **2005**, *309*, 257.
- [6] Steglich, F.; Aarts, J.; Bredl, C. D.; Lieke, W.; Meschede, D.; Franz, W.; Schäfer, H. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 1892.
- [7] Kondo, J. *Prog. Theor. Phys.* **1964**, *32*, 37.
- [8] Andres, K.; Graebner, J. E.; Ott, H. R. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1779.
- [9] Landau, L. D. *Sov. Phys. JETP* **1957**, *3*, 920.
- [10] Maple, M. B.; DeLong, L. E.; Sales, B. C. . In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Vol. 1; ed. Gschneidner, Jr. K. A., Eyring, L.; Elsevier Amsterdam: 1979.
- [11] Kondo, J. *P. Jpn. Acad. B-Phys.* **2006**, *82*, 328.
- [12] Ruderman, M. A.; Kittel, C. *Phys. Rev.* **1954**, *96*, 99.
- [13] Kasuya, T. *Prog. Theor. Phys.* **1956**, *16*, 45.

- [14] Yosida, K. *Phys. Rev.* **1957**, 106, 893.
- [15] Fulde, P. . In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Vol. 2; ed. Gschneidner , Jr. K. A., Eyring, L.; Elsevier Amsterdam: 1979.
- [16] Fulde, P.; Loewenhaupt, M. *Adv. Phys.* **1985**, 34, 589.
- [17] Ott, H.; Rudigier, H.; Fisk, Z.; Willis, J.; Stewart, G. *Solid State Commun.* **1985**, 53, 235.
- [18] Barbara, B.; Boucherle, J.; Buevoz, J.; Rossignol, M.; Schweizer, J. *Solid State Commun.* **1977**, 24, 481.
- [19] Krellner, C.; Kini, N. S.; Brüning, E. M.; Koch, K.; Rosner, H.; Nicklas, M.; Baenitz, M.; Geibel, C. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 104418.
- [20] Petrovic, C.; Pagliuso, P. G.; Hundley, M. F.; Movshovich, R.; Sarrao, J. L.; Thompson, J. D.; Fisk, Z.; Monthoux, P. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 337.
- [21] Seaman, C. L.; Maple, M. B.; Lee, B. W.; Ghamaty, S.; Torikachvili, M. S.; Kang, J.-S.; Liu, L. Z.; Allen, J. W.; Cox, D. L. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2882.
- [22] Löhneysen, H. v.; Pietrus, T.; Portisch, G.; Schlager, H. G.; Schröder, A.; Sieck, M.; Trappmann, T. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 3262.
- [23] Stewart, G. R. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, 73, 797.
- [24] Coleman, P. *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 5255.
- [25] Andraka, B.; Stewart, G. R. *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 3208–3212.
- [26] Bogenberger, B.; Löhneysen, H. v. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 1016.
- [27] Heuser, K.; Scheidt, E.-W.; Schreiner, T.; Stewart, G. R. *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 4198.

- [28] Peyker, L.; Gold, C.; Scheidt, E.-W.; Scherer, W.; Donath, J. G.; Gegenwart, P.; Mayr, F.; Unruh, T.; Eyert, V.; Bauer, E.; Michor, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 235604.
- [29] Peyker, L.; Gold, C.; Scherer, W.; Michor, H.; Unruh, T.; Simeoni, G. G.; Senyshyn, A.; Adroja, D. T.; Stockert, O.; Scheidt, E.-W. *EPL (Europhysics Letters)* **2011**, *93*, 37006.
- [30] Michor, H.; Bauer, E.; Dusek, C.; Hilscher, G.; Rogl, P.; Chevalier, B.; Etourneau, J.; Giester, G.; Killer, U.; Scheidt, E. W. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272-276*, 227.
- [31] Sereni, J. G. . In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Elsevier: Vol. 15; ed. Gschneidner, Jr. K. A., Eyring, L.; Elsevier Amsterdam: 1991.
- [32] Michor, H.; Adroja, D.; Bauer, E.; Bewley, R.; Dobozanov, D.; Hillier, A.; Hilscher, G.; Killer, U.; Koza, M.; Manalo, S.; Manuel, P.; Reissner, M.; Rogl, P.; Rotter, M.; Scheidt, E.-W. *Physica B* **2006**, *378-380*, 640.
- [33] Killer, U.; Scheidt, E.-W.; Eickerling, G.; Michor, H.; Sereni, J.; Pruschke, T.; Kehrein, S. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 216404.
- [34] Michor, H.; Bauer, E.; El-Hagary, M.; Dusek, C.; Rogl, P.; Hilscher, G. *Physica B* **2003**, *329-333*, 572.
- [35] Michor, H.; Berger, S.; El-Hagary, M.; Paul, C.; Bauer, E.; Hilscher, G.; Rogl, P.; Giester, G. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 224428.
- [36] Peyker, L.; Gold, C.; Scherer, W.; Michor, H.; Scheidt, E.-W. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2011**, *273*, 012049.
- [37] Onnes, H. K. *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam* **1908**, *11*, 168.
- [38] de Haas, W.; de Boer, J.; van den Berg, G. *Physica* **1934**, *1*, 1115.
- [39] Zener, C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 440.

- [40] Zwicknagl, G. *Phys. Bl.* **1993**, 49, 657.
- [41] Fulde, P.; Thalmeier, P.; Zwicknagl, G. Strongly correlated electrons. In *Solid State Physics*; Vol. 60; ed. Ehrenreich, H. Spaepen, F.; Academic Press: 2006.
- [42] Abrikosov, A. A. *Physics* **1965**, 2, 5.
- [43] Suhl, H. *Phys. Rev.* **1965**, 138, 515.
- [44] Cox, D. L.; Grewe, N. *Z. Phys. B* **1988**, 71, 321.
- [45] Andrei, N. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 379.
- [46] Tsvetick, A.; Wiegmann, P. J. *Phys. C: Solid State Phys.* **1982**, 15, 1707.
- [47] Hewson, A. C. *The Kondo Problem to Heavy Fermions*; Cambridge University Press: 1993.
- [48] Nozières, J. *J. Low Temp. Phys.* **1974**, 17, 31.
- [49] Krellner, C. *Ferromagnetische Korrelationen in Kondo-Gittern: YbT₂Si₂ und CeT-PO (T = Übergangsmetall)*, **2009**, Dissertation, Technische Universität Dresden.
- [50] Süllo, S.; Mentink, S.; Mason, T.; Buyers, W.; Nieuwenhuys, G.; Menovsky, A.; Mydosh, J. *Physica B* **1997**, 230-232, 105.
- [51] Bethe, H. *Ann. Phys.* **1929**, 395, 133.
- [52] Fulde, P.; Peschel, I. *Adv. Phys.* **1972**, 21, 1.
- [53] Wigner, E. P. *Z. Physik* **1927**, 43, 624.
- [54] Eckart, C. *Rev. Mod. Phys.* **1930**, 2, 305.
- [55] Stevens, K. *Proc. Phys. Soc. A* **1952**, 65, 209.
- [56] Bauer, E.; Rotter, M. . In *Properties and Applications of Complex Intermetallics*; ed. Belin-Ferré, E.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2009.
- [57] Hutchings, M. T. *Solid State Phys.* **1964**, 16, 227.

- [58] Goremychkin, E. A.; Osborn, R. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14280.
- [59] Maekawa, S.; Takahashi, S.; Kashiba, S.; Tachiki, M. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1985**, *54*, 1955.
- [60] Hill, R. W.; Silva, J. M. M. D. *Phys. Lett. A* **1969**, *Physics Letters A* *30*, 13.
- [61] Horn, S.; Holland-Moritz, E.; Loewenhaupt, M.; Steglich, F.; Scheuer, H.; Benoit, A.; Flouquet, J. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 3171.
- [62] Doniach, S. *Physica B+C* **1977**, *91*, 231.
- [63] Coleman, P. . In *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [64] Očko, M.; Drobac, D.; Buschinger, B.; Geibel, C.; Steglich, F. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195106.
- [65] Vojta, M. *Rep. Prog. Phys.* **2003**, *66*, 2069.
- [66] Gegenwart, P.; Si, Q.; Steglich, F. *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 186.
- [67] Millis, A. J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 7183–7196.
- [68] Cox, D.; Maple, M. *Physics Today* **1995**, *482*, 32.
- [69] Varma, C. M. *Rev. Mod. Phys.* **1976**, *48*, 219.
- [70] Desgranges, H. U.; Rasul, J. W. *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 328.
- [71] Desgranges, H. U.; Rasul, J. W. *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 6100.
- [72] Rajan, V. T. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 308.
- [73] Material Preparation Center, Ames Laboratory, US DOE Basic Energy Sciences, Ames, IA, USA available from: www.mpc.ameslab.gov.
- [74] Peyker, L. *Synthese und Charakterisierung des Nicht-Fermi-Flüssigkeitssystems $CeNi_{9-x}Cu_xGe_4$* , **2007**, Diplomarbeit, Universität Augsburg.

- [75] Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [76] Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B* **1993**, 192, 55.
- [77] Rodríguez-Carvajal, J. "FullProf: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns", ILL, unpublished.
- [78] Allmann, R. *Röntgenpulverdiffraktometrie*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2003.
- [79] Inc., B. A. "SAINT, V7.68A", Madison (WI), USA, 2008.
- [80] Sheldrick, G. M. "SADABS, v.2008/2", Universität Göttingen, 2008.
- [81] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435.
- [82] Sheldrick, G. M. "SHELXL-97/2: Program for the Refinement of Crystal Structures", Universität Göttingen, 1997.
- [83] Brandenburg, K.; Bergerhoff, G. "Diamond - Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2c. Crystal Impact GbR", Bonn, 2009.
- [84] Herzinger, M. *Synthese und Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von interkalierten Zinndichalkogeniden*, **2008**, Diplomarbeit, Universität Augsburg.
- [85] Hartshorn, L.; Astbury, N. F. *Philos. T. Roy. Soc. A* **1937**, 236, 423.
- [86] Hwang, J. S.; Lin, K. J.; Tien, C. *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68, 94.
- [87] Bachmann, R.; DiSalvo, F. J.; Geballe, T. H.; Greene, R. L.; Howard, R. E.; King, C. N.; Kirsch, H. C.; Lee, K. N.; Schwall, R. E.; Thomas, H.-U.; Zubeck, R. B. *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, 43, 205.
- [88] Schwall, R. E.; Howard, R. E.; Stewart, G. R. *Rev. Sci. Instrum.* **1975**, 46, 1054.
- [89] Stewart, G. R. *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, 54, 1.

- [90] Gross, P. *Thermokraft-Untersuchungen an dem Schwere-Fermionen System $CeNi_9Ge_{4-x}Si_x$* , **2010**, Bachelorarbeit, Universität Augsburg.
- [91] Epoxy Technology, Inc., EPO-TEK H20E.
- [92] Lake Shore Cryotronics, Inc. Cernox RTDs.
- [93] Zirkel, A.; Roth, S.; Schneider, W.; Neuhaus, J.; Petry, W. *Physica B* **2000**, 276-278, 120.
- [94] Roth, S.; Zirkel, A.; Neuhaus, J.; Schneider, W.; Petry, W. *Physica B* **2000**, 283, 439.
- [95] Unruh, T.; Neuhaus, J.; Petry, W. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **2007**, 580, 1414.
- [96] Krimmel, A. *Über Neutronenstreuung an Systemen Schwerer Fermionen*, **1992**, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt.
- [97] Peyker, L.; Gold, C.; Scheidt, E.-W.; Michor, H.; Unruh, T.; Senyshyn, A.; Stockert, O.; Scherer, W. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, 200, 012160.
- [98] Wuttke, J.; Kargl, F. "FRIDA data analysis version 1.2", URL <http://sourceforge.net/projects/frida>, 2006.
- [99] Soto, L. C. P.; Busch, S.; Kargl, F. "FRIDA online manual", URL <http://iffwww.iff.kfa-juelich.de/~wuttke/doku/doku.php?id=frida:frida1:frida-1>, 2008.
- [100] Michor, H.; Adroja, D. T.; Hillier, A. D.; Koza, M. M.; Manalo, S.; Gold, C.; Peyker, L.; Scheidt, E.-W. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2012**, 344, 012001.
- [101] Fisk, Z.; Ott, H. R.; Aeppli, G. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26S3, 1882.
- [102] Walter, U. *Z. Phys. B* **1986**, 62, 299.
- [103] Wilson, K. G. *Rev. Mod. Phys.* **1975**, 47, 773.
- [104] Anders, F. B.; Pruschke, T. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 086404.

- [105] Scheidt, E.-W.; Mayr, F.; Killer, U.; Scherer, W.; Michor, H.; Bauer, E.; Kehrein, S.; Pruschke, T.; Anders, F. *Physica B* **2006**, 378-380, 154 - 156.
- [106] Coqblin, B.; Schrieffer, J. R. *Phys. Rev.* **1969**, 185, 847.
- [107] Kadowaki, K.; Woods, S. B. *Solid State Commun.* **1986**, 58, 507.
- [108] Tsujii, N.; Kontani, H.; Yoshimura, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, 76, 174.
- [109] Tsujii, N.; Kontani, H.; Yoshimura, K. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 057201.
- [110] Tsujii, N.; Yoshimura, K.; Kosuge, K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, 1993.
- [111] Sengupta, K.; Sampathkumaran, E. V. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, 115.
- [112] Durivault, L.; Bourée, F.; Chevalier, B.; Isnard, O.; André, G.; Weill, F.; Etourneau, J. *Acta Phys. Pol. B* **2003**, 34, 1393.
- [113] Tang, W.; Liang, J.; Chen, X.; Rao, G. *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 4095.
- [114] Bodak, O. I. *Kristallografiya* **1979**, 24, 1280.
- [115] Zintl, E.; Hauke, W. *Naturwissenschaften* **1937**, 25, 717.
- [116] Kalychak, Y. M.; Zaremba, V. I.; Galadzhun, Y. V.; Miliyanchuk, K. Y.; Hoffmann, R.-D.; Pöttgen, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5343.
- [117] Hoffmann, R.-D.; Muts, I.; Zaremba, V.; Pöttgen, R. *Z. Krist.* **2009**, 224, 446.
- [118] Villars, P.; Calvert, L. . In *Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Inter-metallic Phases*; American Society for Metals, Metals Park, OH, 1985.
- [119] Ott, H. R.; Rudigier, H.; Fisk, Z.; Smith, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1595.
- [120] McElfresh, M. W.; Hall, J. H.; Ryan, R. R.; Smith, J. L.; Fisk, Z. *Acta Crystallogr. C* **1990**, 46, 1579.
- [121] Tang, W.; Liang, J.; Rao, G.; Yang, F. *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 1884.
- [122] Tang, W.; Liang, J.; Zhao, Y.; Guo, Y.; Rao, G.; Yang, F. *J. Alloys Compd.* **1995**, 226, 139.

- [123] Singh, S.; Fornasini, M.; Manfrinetti, P.; Palenzona, A.; Dhar, S. K.; Paulose, P. L. *J. Alloys Compd.* **2001**, 317-318, 560.
- [124] Fornasini, M.; Manfrinetti, P.; Mazzone, D.; Riani, P.; Zanicchi, G. *Intermetallics* **2006**, 14, 272.
- [125] Berthebaud, D.; Tougait, O.; Potel, M.; Noël, H. *J. Alloys Compd.* **2007**, 442, 104.
- [126] Mazzone, D.; Paulose, P.; Dhar, S.; Fornasini, M.; Manfrinetti, P. *J. Alloys Compd.* **2008**, 453, 24.
- [127] Kranenberg, C.; Mewis, A. *Z. Anorg. Allg. Chem* **2003**, 629, 1023.
- [128] Pani, M.; Merlo, F.; Fornasini, M. L. *Z. Anorg. Allg. Chem* **2007**, 633, 1581.
- [129] Uffinger, M. *Die Elektronische Struktur der Schweren Fermionen Systeme RE_TX_4 ($RE = La, Ce; T = Co, Ni, X = Si, Ga, Ge$)*, **2012**, Diplomarbeit, Universität Augsburg.
- [130] Soudé, A.; Tougait, O.; Pasturel, M.; Kaczorowski, D.; Konyk, M.; Noël, H. *J. Alloys Compd.* **2009**, 488, 123.
- [131] Strong, S. P.; Millis, A. J. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 12611.
- [132] Gold, C. *Synthese und Charakterisierung der Kondo-Systeme $CeNi_9Ge_{4-x}Si_x$ und $CeNi_8MGe_4$ ($M = Ag, Au, Co, Pd$ und Pt)*, **2007**, Masterarbeit, Universität Augsburg.
- [133] Gold, C.; Peyker, L.; Scheidt, E.-W.; Michor, H.; Scherer, W. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, 200, 012049.
- [134] Wang, X.; Michor, H.; Grioni, M. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 035127.
- [135] Vegard, L. *Z. Phys. A* **1921**, 5, 17.
- [136] Tchokonté, M. T.; du Plessis, P. V.; Strydom, A.; Kaczorowski, D. *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, 226-230, 173.

- [137] Liang, G.; Croft, M. *Physica B* **2008**, *403*, 1482.
- [138] Brandt, N. B.; Moshchalkov, V. V. *Adv. Phys.* **1984**, *33*, 373.
- [139] Mun, E. D.; Lee, B. K.; Kwon, Y. S.; Jung, M. H. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 085113.
- [140] Deppe, M.; Caroca-Canales, N.; Hartmann, S.; Oeschler, N.; Geibel, C. J. *Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 206001.
- [141] Desgranges, H. U.; Schotte, K. D. *Phys. Lett. A* **1982**, *91*, 240.
- [142] Andrei, N.; Furuya, K.; Lowenstein, J. H. *Rev. Mod. Phys.* **1983**, *55*, 331.
- [143] Gold, C.; Gross, P.; Peyker, L.; Eickerling, G.; Simeoni, G. G.; Stockert, O.; Kampert, E.; Wolff-Fabris, F.; Michor, H.; Scheidt, E.-W. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 355601.
- [144] Gold, C.; Uffinger, M.; Herzinger, M.; Eickerling, G.; Scherer, W.; Michor, H.; Scheidt, E.-W. *J. Alloys Compd.* **2012**, *523*, 61.
- [145] Lavagna, M.; Lacroix, C.; Cyrot, M. J. *Phys. F: Met. Phys.* **1982**, *12*, 745.
- [146] Schilling, J. S. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 1667.
- [147] Fischer, K. H. *Z. Phys. B* **1989**, *74*, 475.
- [148] Sereni, J. G.; Berisso, M. G.; Canales, N. C.; Deppe, M.; Geibel, C. *Phys. Status Solidi B* **2010**, *247*, 707.
- [149] Rotundu, C. R.; Andraka, B. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 224423.
- [150] Yamamoto, H.; Sawa, H.; Ishikawa, M. *Phys. Lett. A* **1994**, *196*, 83.
- [151] Nordheim, L. *Ann. Phys.* **1931**, *401*, 607.
- [152] Pikul, A. P.; Kaczorowski, D.; Rogl, P.; Grin, Y. *Phys. Status Solidi B* **2003**, *236*, 364.
- [153] Cornut, B.; Coqblin, B. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4541.

- [154] Wachter, P.; Travaglini, G. *J. Magn. Magn. Mater.* **1985**, 47-48, 423.
- [155] Bauer, E.; Pillmayr, N.; Gratz, E.; Hilscher, G.; Gignoux, D.; Schmitt, D. *Z. Phys. B* **1987**, 67, 205.
- [156] Takeuchi, A. Y.; da Cunha, S. F. J. *Alloys Compd.* **1995**, 226, 126.
- [157] Rumbo, E. R. *Philos. Mag.* **1970**, 22:179, 953.
- [158] Link, P.; Jaccard, D.; Lejay, P. *Physica B* **1996**, 225, 207.
- [159] Sakurai, J.; Ohyama, T.; Komura, Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 63-64, 578.
- [160] Zlatić, V.; Monnier, R.; Freericks, J. K. *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 045113.
- [161] Oeschler, N.; Deppe, M.; Hartmann, S.; Caroca-Canales, N.; Geibel, C.; Steglich, F. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, 200, 012148.
- [162] Hartmann, S.; Köhler, U.; Oeschler, N.; Paschen, S.; Krellner, C.; Geibel, C.; Steglich, F. *Physica B* **2006**, 378, 70.
- [163] Behnia, K.; Jaccard, D.; Flouquet, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, 16, 5187.
- [164] Zlatić, V.; Monnier, R.; Freericks, J. K.; Becker, K. W. *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 085122.
- [165] Gratz, E. *J. Magn. Magn. Mater.* **1981**, 24, 1.
- [166] Köhler, U.; Oeschler, N.; Steglich, F.; Maquilon, S.; Fisk, Z. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 104412.
- [167] Zlatić, V.; Monnier, R. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 165109.
- [168] Koterlyn, M. D.; Babych, O. I.; Koterlyn, G. M. *J. Alloys Compd.* **2001**, 325, 6.
- [169] Koterlyn, M. D.; Yasnitskii, R. I.; Koterlyn, G. M.; Morokhivskii, B. S. *J. Alloys Compd.* **2003**, 348, 52.
- [170] Garde, C. S.; Ray, J. *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 2960.

- [171] Becker, K.-W.; Fulde, P.; Keller, J. *Z. Phys. B: Condens. Matter* **1977**, *28*, 9.
- [172] Aviani, I.; Miljak, M.; Zlatić, V.; Schotte, K.-D.; Geibel, C.; Steglich, F. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 184438.
- [173] Schlottmann, P. *Z. Phys. B* **1983**, *51*, 223.
- [174] Ishii, Y.; Mori, N.; Hedo, M.; Uwatoko, Y. *Acta Phys. Pol. B* **2003**, *34*, 1249-1252.
- [175] Arrott, A. *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 1394.
- [176] Michor, H.; El-Hagary, M.; Mea, M. D.; Pieper, M. W.; Reissner, M.; Hilscher, G.; Khmelevskiy, S.; Mohn, P.; Schneider, G.; Giester, G.; Rogl, P. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 081404.
- [177] Munoz-Sandoval, E.; Chinchure, A. D.; Hendrikx, R. W. A.; Mydosh, J. A. *EPL (Europhysics Letters)* **2001**, *56*, 302.
- [178] Prokes, K.; Munoz-Sandoval, E.; Chinchure, A.; Mydosh, J. *Eur. Phys. J. B* **2005**, *43*, 163.
- [179] Van Kranendonk, J.; Van Vleck, J. H. *Rev. Mod. Phys.* **1958**, *30*, 1.
- [180] Bauer, E.; Hilscher, G.; Michor, H.; Paul, C.; Scheidt, E. W.; Griбанov, A.; Seropegin, Y.; Noël, H.; Sigrist, M.; Rogl, P. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 027003.
- [181] van Dijk, N. H.; Fåk, B.; Charvolin, T.; Lejay, P.; Mignot, J. M. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 8922.
- [182] Besnus, M.; Braghta, A.; Hamdaoui, N.; Meyer, A. J. *Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-107*, 1385.
- [183] Bauer, E.; Kaldarar, H.; Michor, H.; Reissner, M.; Royanian, E.; Scheidt, E.; Rogl, P.; Griбанov, A.; Seropegin, Y. *Physica B* **2008**, *403*, 919.
- [184] Tari, A. *The specific heat of matter at low temperatures*; Imperial Coll.: London, 2003.

- [185] Schotte, K. D.; Schotte, U. *Phys. Lett. A* **1975**, *55*, 38.
- [186] Bredl, C. D.; Steglich, F.; Schotte, K. D. *Z. Phys. B* **1978**, *29*, 327.
- [187] Griбанov, A.; Tursina, A.; Murashova, E.; Seropegin, Y.; Bauer, E.; Kaldarar, H.; Lackner, R.; Michor, H.; Royanian, E.; Reissner, M.; Rogl, P. J. *Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 9593.
- [188] Braghta, A.; Schmerber, G.; Derory, A.; Sereni, J.; Kappler, J. J. *Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 1141.
- [189] Campoy, J. C. P.; Plaza, E. J. R.; Coelho, A. A.; Gama, S. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 134410.
- [190] Fischer, K. H. *Z. Phys. B* **1989**, *76*, 315.
- [191] Korringa, J.; Gerritsen, A. N. *Physica* **1953**, *19*, 457.
- [192] Matho, K.; Béal-Monod, M. T. J. *Phys. F: Met. Phys.* **1974**, *4*, 848.
- [193] Sakurai, J.; Takagi, H.; Kuwai, T.; Isikawa, Y. *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, *177-181*, 407.
- [194] Goremychkin, E.; Muzychka, A.; Osborn, R. *Physica B* **1992**, *179*, 184.
- [195] Killer, U. *Auftreten von Nicht-Fermi-Flussigkeitsverhalten in den f-Elektronen-Systemen $Ce_{1-x}La_xNi_9Ge_4$, $UCu_{5-x}Pd_x$ und UCu_9Sn_4* , **2005**, Dissertation, Universität Augsburg.
- [196] Nieuwehuys, G. J. , *Handbook of Magnetic Materials*, ed. Buschow, K. H. J., Vol. 9, Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [197] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [198] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [199] Blaha, P.; Schwarz, K.; Madsen, G. K. H.; Kvasnicka, D.; Luitz, J. *Wien2K: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*; Technische Universität Wien, 2001.

- [200] Krellner, C.; Burkhardt, U.; Geibel, C. *Physica B* **2009**, *404*, 3206.
- [201] Hewson, A. C.; Rasul, J. W. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, *16*, 6799.
- [202] Stoner, E. C. *P. Roy. Soc. Lond. A-Mat.* **1938**, *165*, 372.
- [203] Moriya, T. *Spin fluctuations in itinerant electron magnetism*; Solid-State Sciences Springer: Berlin, 1985.
- [204] Mohn, P. *Magnetism in the Solid State: An Introduction*; Solid-State Sciences Springer: Berlin, Heidelberg, 2006.
- [205] Michor, H.; El-Hagary, M.; Özcan, S.; Horyn, A.; Bauer, E.; Reissner, M.; Hilscher, G.; Khmelevskyi, S.; Mohn, P.; Rogl, P. *Physica B* **2005**, *359-361*, 1177.
- [206] El-Hagary, M. *Eur. Phys. J-Appl. Phys.* **2008**, *42*, 287.
- [207] El-Hagary, M. *Egypt. J. Sol.* **2005**, *28*, 85.
- [208] El-Hagary, M.; Michor, H.; Özcan, S.; Giovannini, M.; Matar, A.; Heiba, Z.; Kersch, P.; Schönhart, M.; Bauer, E.; Grössinger, R.; Hilscher, G.; Freudenberger, J.; Rosner, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 4567.
- [209] Grössinger, R.; Schönhart, M.; Kersch, P.; Özcan, S.; El-Hagary, M.; Freudenberger, J.; Michor, H. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2006**, *51*, 139.
- [210] El-Hagary, M.; Michor, H.; Wind, M.; Bauer, E.; Hilscher, G.; Rogl, P. *J. Alloys Compd.* **2004**, *367*, 239.
- [211] Lorenzer, K.-A. *Magnetovolumseffekte bei itinerantem Metamagnetismus*, **2009**, Diplomarbeit, Technische Universität Wien.
- [212] Wohlfarth, E. P.; Rhodes, P. *Philos. Mag.* **1962**, *7*, 1817.
- [213] Shimizu, M. *J. Phys. France* **1982**, *43*, 155.
- [214] Schinkel, C. J. *J. Phys. F: Met. Phys.* **1978**, *8*, 87.

- [215] Ikeda, S.-I.; Maeno, Y.; Nakatsuji, S.; Kosaka, M.; Uwatoko, Y. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 6089.
- [216] El-Hagary, M.; Michor, H.; Bauer, E.; Grössinger, R.; Kersch, P.; Eckert, D.; Müller, K.-H.; Rogl, P.; Giester, G.; Hilscher, G. *Physica B* **2005**, *359*, 311.
- [217] Giovannini, M.; Hadwig, M.; Pasero, R.; Bauer, E.; Hilscher, G.; Reissner, M.; Rogl, P.; Michor, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 135601.
- [218] Coleman, P.; Pépin, C. *Acta Phys. Pol. B* **2003**, *34*, 691.
- [219] Obertelli, D.; Cooper, J. R.; Tallon, J. L. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 14928.
- [220] Grosche, F. M.; Steiner, M. J.; Agarwal, J.; Walker, I. R.; Freye, D. M.; Julian, S. R.; Lonzarich, G. G. *J. Phys. Cond. Matt.* **2000**, *12*, 533.
- [221] Küchler, R.; Oeschler, N.; Gegenwart, P.; Cichorek, T.; Neumaier, K.; Tegus, O.; Geibel, C.; Mydosh, J. A.; Steglich, F.; Zhu, L. *Phys. Rev. Lett* **2003**, *91*, 066405.
- [222] Fisher, R. A.; Bouquet, F.; Phillips, N. E.; Hundley, M. F.; Pagliuso, P. G.; Sarro, J. L.; Fisk, Z.; Thompson, J. D. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 224509.
- [223] Sidorov, V. A.; Nicklas, M.; Pagliuso, P. G.; Sarrao, J. L.; Bang, Y.; Balatsky, A. V.; Thompson, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 157004.
- [224] Nakatsuji, S.; Yeo, S.; Balicas, L.; Fisk, Z.; Schlottmann, P.; Pagliuso, P. G.; Moreno, N. O.; Sarrao, J. L.; Thompson, J. D. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 106402.
- [225] Hertz, J. A. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 1165.
- [226] Lecocq, P. *Ann. Chim. Paris* **1963**, *8*, 85.
- [227] Pearson, W. B.; Rimek, D. M. *Canad. J. Phys.* **1967**, *35*, 1228.
- [228] Kanematsu, K.; Takahashi, H. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1984**, *53*, 2376.
- [229] Izumi, T. Taniguchi, M. K. S. S. A. *Philos. Mag.* **2004**, *84:36*, 3883.

Konferenzbeiträge

1. **Evolution of quantum criticality in $\text{Ce}(\text{Ni,Cu})_9\text{Ge}_4$**
H.Michor, E. Bauer, G. Hilscher, P. Rogl, D.T. Adroja, A.D. Hillier, M.M. Koza, E.-W. Scheidt, L. Peyker, **C. Gold**, P. Gegenwart und J.G. Donath
Workshop on Neutron Scattering in Strongly Correlated Electron Systems
München, Deutschland, 25. - 27. Oktober 2007
2. **Interplay between spin-orbit coupling, crystal-field splitting and Kondo-effect in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$**
E.-W. Scheidt, **C. Gold**, L. Peyker, W. Scherer und H. Michor
Workshop on Neutron Scattering in Strongly Correlated Electron Systems
München, Deutschland, 25. - 27. Oktober 2007
3. **μSR and quasi-elastic neutron scattering studies on the non-Fermi liquid system $\text{Ce}(\text{Ni,Cu})_9\text{Ge}_4$**
H. Michor, D.T. Adroja, A.D. Hillier, M.M. Koza, E.-W. Scheidt, **C. Gold**, L. Peyker, E. Bauer, G. Hilscher, S. Manalo, M. Rotter und P. Rogl
General Workshop of the COST P16 - ECOM Action
Santander, Spanien, 16. - 19. August 2008
4. **Order-disorder behavior in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 4$)**
C. Gold, L. Peyker, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer
25th International Conference on Low Temperature Physics
Amsterdam, Niederlande, 06. - 13. August 2008
5. **Antiferromagnetic behavior in the heavy fermion system $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$**
L. Peyker, **C. Gold**, E.-W. Scheidt, H. Michor, E. Bauer und W. Scherer
25th International Conference on Low Temperature Physics
Amsterdam, Niederlande, 06. - 13. August 2008

6. **Possible crystal electrical field shift in the system $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$**
L. Peyker, E.-W. Scheidt, **C. Gold**, H. Michor, E. Bauer, T. Unruh, P. Link und W. Scherer
DPG Frühjahrstagung
Dresden, Deutschland, 22. - 27. März 2009
7. **Interplay between crystal-field splitting and Kondo-effect in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$**
E.-W. Scheidt, **C. Gold**, L. Peyker, H. Michor und W. Scherer
DPG Frühjahrstagung
Dresden, Deutschland, 22. - 27. März 2009
8. **Antiferromagnetic behavior in CeCo_9Ge_4**
C. Gold, L. Peyker, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer
International Conference on Magnetism 2009
Karlsruhe, Deutschland, 26. - 31. August 2009
9. **Crystal field studies on the heavy fermion compound $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$**
L. Peyker, **C. Gold**, H. Michor, T. Unruh, P. Link, W. Scherer und E.-W. Scheidt
International Conference on Magnetism 2009
Karlsruhe, Deutschland, 26. - 31. August 2009
10. **Evolution of single-ion crystal field and Kondo features in $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$**
E.-W. Scheidt, L. Peyker, **C. Gold**, H. Michor und W. Scherer
International Conference on Magnetism 2009
Karlsruhe, Deutschland, 26. - 31. August 2009
11. **(Possible) itinerant magnetism, Kondo-effect and crystal-field splitting in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)**
C. Gold, L. Peyker, W. Scherer, H. Michor und E.-W. Scheidt
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2010
Santa Fe, USA, 27. - 02. Juli 2010
12. **Competing magnetic interactions in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$**
L. Peyker, **C. Gold**, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer
International Conference on Strongly Correlated Electron Systems 2010
Santa Fe, USA, 27. - 02. Juli 2010

13. Evolution of quantum criticality in CeNi₉Ge₄

H. Michor, E.-W. Scheidt, L. Peyker, **C. Gold**, W. Scherer, D.T. Adroja, A.D. Hillier,
M.M. Koza, E. Bauer, G. Hilscher und P. Rogl

International and Interdisciplinary Workshop on Novel Phenomena in Integrated
Complex Sciences

Kyoto, Japan, 11. - 14. Oktober 2010

14. Electronic ground states and ground state instabilities in RT_9X_4 compounds

H. Michor, O. Baumfeld, L. Leber, C. Simson, **C. Gold**, L. Peyker und E.-W. Scheidt

The XVIIIth International Seminar in Physics and Chemistry of Solids

Lemberg, Ukraine, 12. - 15. September 2012

Publikationsliste

1. **Evolution of Quantum Criticality in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$**
 L. Peyker, **C. Gold**, E.-W. Scheidt, W. Scherer, J. G. Donath, P. Gegenwart, F. Mayr, V. Eyert, E. Bauer und H. Michor
 Journal of Physics: Condensed Matter, **2009**, 21, 235604
2. **Investigation of substitution effects and the phase transition in type-I clathrates $\text{Rb}_x\text{Cs}_{8-x}\text{Sn}_{44}\square_2$ ($1.3 \leq x \leq 2.1$) using single-crystal X-ray diffraction, Raman spectroscopy, heat capacity and electrical resistivity measurements**
 A. Kaltzoglou, T. F. Fässler, **C. Gold**, E.-W. Scheidt, W. Scherer, T. Kume und H. Shimizu
 Journal of Solid State Chemistry, **2009**, 182, 2924-2929
3. **Crystal field studies on the heavy fermion compound $\text{CeNi}_8\text{CuGe}_4$**
 L. Peyker, **C. Gold**, E.-W. Scheidt, H. Michor, T. Unruh, A. Senyshyn, O. Stockert und W. Scherer
 Journal of Physics: Conference Series, **2010**, 200, 012160
4. **Evolution of single-ion crystal field and Kondo features in $\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ni}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$**
 L. Peyker, **C. Gold**, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer
 Journal of Physics: Conference Series, **2010**, 200, 012176
5. **Antiferromagnetic behavior in CeCo_9Ge_4**
C. Gold, L. Peyker, E.-W. Scheidt, H. Michor und W. Scherer
 Journal of Physics: Conference Series, **2010**, 200, 012049
6. **Synthesis, Structure, and Electronic Properties of 4 H -Germanium**
 F. Kiefer, V. Hlukhyy, A. J. Karttunen, T. F. Fässler, **C. Gold**, E.-W. Scheidt, W. Scherer, J. Nylén und U. Häussermann
 Journal of Materials Chemistry, **2010**, 20, 1780-1786

7. **Competing magnetic interactions in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Co}_x\text{Ge}_4$**
L. Peyker, C. Gold, W. Scherer, H. Michor und E.-W. Scheidt
Journal of Physics: Conference Series, **2011**, 273, 012049
8. **Change of the effective spin degeneracy in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Cu}_x\text{Ge}_4$ due to the interplay between Kondo and crystal field effects**
L. Peyker, C. Gold, W. Scherer, H. Michor, T. Unruh, G. G. Simeoni, A. Senyshyn, D.T. Adroja, O. Stockert und E.-W. Scheidt
EPL (Europhysics Letters), **2011**, 93, 37006
9. **Nanostructures in metastable GeBi_2Te_4 obtained by high-pressure synthesis and rapid quenching and their influence on physical properties**
T. Schröder, M. N. Schneider, T. Rosenthal, A. Eisele, C. Gold, E.-W. Scheidt, W. Scherer, R. Berthold und O. Oeckler
Physical Review B, **2011**, 84, 184104
10. **Structural features and physical properties of $\text{In}_2\text{Bi}_3\text{Se}_7\text{I}$, $\text{InBi}_2\text{Se}_4\text{I}$ and BiSeI**
T. Rosenthal, M. Döblinger, P. J. Wagatha, C. Gold, E.-W. Scheidt, W. Scherer und O. Oeckler
ZAAC (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie), **2011**, 637, 2239-2245
11. **Evolution of quantum criticality in the system CeNi_9Ge_4**
H. Michor, D.T. Adroja, A.D. Hillier, M.M. Koza, S. Manalo, C. Gold, L. Peyker und E.-W. Scheidt
Journal of Physics: Conference Series, **2012**, 344, 012001
12. **Influence of competing energy scales on the effective spin degeneracy in $\text{CeNi}_{9-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_4$**
C. Gold, M. Uffinger, M. Herzinger, G. Eickerling, W. Scherer, H. Michor und E.-W. Scheidt
Journal of Alloys and Compounds, **2012**, 523, 61-65
13. **Interplay between crystal field splitting and Kondo effect in $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$**
C. Gold, P. Gross, L. Peyker, G. G. Simeoni, O. Stockert, E. Kampert, F. Wolff-Fabris, H. Michor und E.-W. Scheidt
Journal of Physics: Condensed Matter, **2012**, 24, 355601

-
14. **Thermoelectric properties of metastable Ge/Sb/Te and Ge/Bi/Te compounds**
T. Schröder, M. N. Schneider, T. Rosenthal, P. Urban, F. Fahrnbauer, C. Stiewe, C. Gold, E.-W. Scheidt, W. Scherer und O. Oeckler
AIP Conference Proceedings, **2012**, 1149, 159-162
15. **A high-pressure route to thermoelectrics with low thermal conductivity: the solid solution series $\text{AgIn}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_2$**
T. Schröder, T. Rosenthal, D. Souchaya, C. Petermayer, S. Grotta, E.-W. Scheidt, C. Gold, W. Scherer und O. Oeckler
Journal of Solid State Chemistry, **2013**, 206, 20-26
16. **Two synthetic approaches to $\text{Ag}_{3.4}\text{In}_{3.7}\text{Sb}_{76.4}\text{Te}_{16.5}$ bulk samples and their transport properties**
T. Schröder, T. Rosenthal, C. Gold, E.-W. Scheidt, W. Schnick und O. Oeckler
ZAAC (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie), **2013**, published online

Danksagung

Zum Ende dieser Arbeit ist es mir ein wichtiges Anliegen, den zahlreichen Personen zu danken, die mit ihrer Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit in der vorliegenden Form beigetragen haben.

Zuallererst gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Wolfgang Scherer für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften sowie die interessante und vielseitige Themenstellung. Seiner wissenschaftlichen Expertise und steten Diskussionsbereitschaft verdanke ich viele wertvolle Anregungen.

Weiterhin danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda vom Lehrstuhl für Experimentalphysik V für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Sehr viel zu verdanken habe ich Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt, meinem Betreuer und der treibenden Kraft hinter dieser Arbeit. Von seinem enormen Wissen und seinem mitreißenden Enthusiasmus bezüglich der Physik stark korrelierter Elektronensysteme habe ich außerordentlich profitiert. Seine guten Kontakte zu Herrn Prof. Dr. Herwig Michor von der TU Wien ebneten den Weg zu einer langjährigen erfolgreichen Kooperation, aufgrund derer zahlreiche Tipps und Diskussionen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Ein großer Dank gilt den Wissenschaftlern bzw. Technikern, die sowohl mit experimentellen als auch theoretischen Untersuchungen diese Arbeit wesentlich bereichert haben:

- Herrn Willi Tratz und Frau Michaela Rackl für ihre tatkräftige Hilfe bei der Probenpräparation und -charakterisierung.
- Herrn B. Sc. Peter Gross und Herrn M. Sc. Andreas Fischer für ihre engagierte

Mitarbeit bei der Durchführung der Thermokraftexperimente.

- Herrn Dr. Georg Eickerling und Herrn Dipl. Phys. Martin Uffinger für theoretische DFT-Kalkulationen.
- Frau Dr. Giovanna Simeoni und Herrn Dipl. Phys. Ludwig Peyker für die Einweisung in die Neutronenstreuexperimente bei meinem Aufenthalt am FRMII, sowie die Unterstützung bei der Auswertung der gewonnenen Daten.
- Herrn Dipl. Phys. Christoph Hauf für die Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen.
- Herrn Dr. Michael Herzinger für die gründliche Analyse der Proben mittels REM-EDX.
- Frau Andrea Mohs für die ICP-OES Messungen.
- Herrn Dr. Jan Hanss für DTA-Messungen an ausgewählten Verbindungen.

Für zahlreiche fruchtbare Diskussionen über das Institut hinaus möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Julian Sereni vom Centro Atómico Bariloche in Argentinien, Herrn Prof. Dr. Ernst Bauer von der TU Wien sowie den Herren Dr. Oliver Stockert und Dr. Manuel Brando vom MPI CPfS in Dresden bedanken. Desweiteren danke ich den Arbeitsgruppen der Herren Prof. Dr. Oliver Oeckler (Universität Leipzig), Prof. Dr. Thomas Fässler (TU München) sowie Prof. Dr. Ulrich Häussermann (Stockholm University) für langjährige interessante Kooperationen auf dem Gebiet der Thermoelektrika.

Meinen Bürokollegen Herrn Dr. Florian Reiner, Herrn Dr. Michael Herzinger sowie Herrn Dipl. Phys. Ludwig Peyker möchte ich für die äußerst angenehme Atmosphäre sowie die zahlreichen fachlichen aber auch privaten Gespräche, die den Arbeitsalltag entzerren haben, danken.

Allen noch nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften möchte ich herzlich für das tolle Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft, die jeden Arbeitstag bereichert haben, danken.

Zu guter Letzt geht ein besonderes Dankeschön an meine Freunde, meine Familie

und meine Freundin Kristin. Ohne den von ihnen erbrachten nichtwissenschaftlichen Ausgleich, ihre stetige Unterstützung und ihr Verständnis für alle zeitlichen Engpässe in den letzten Jahren, wäre eine Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

| | |
|---------------|----------------|
| Name | Christian Gold |
| Geburtsdatum | 17.02.1981 |
| Geburtsort | Augsburg |
| Familienstand | ledig |

Ausbildung

| | |
|-------------------|--|
| Seit 01/2008 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Augsburg. Dissertation bei Prof. Dr. Wolfgang Scherer am Lehrstuhl CPM. |
| 10/2005 - 10/2007 | Internationaler Master-Studiengang „Materials Science“ an der Universität Augsburg. Masterarbeit bei Prof. Dr. Wolfgang Scherer am Lehrstuhl CPM mit dem Titel: „Synthese und Charakterisierung der Kondo-Systeme $\text{CeNi}_9\text{Ge}_{4-x}\text{Si}_x$ und $\text{CeNi}_8\text{MGe}_4$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Co}, \text{Pd}$ und Pt)“. |
| 10/2002 - 09/2005 | Bachelor-Studiengang „Materialwissenschaften“ an der Universität Augsburg. |

Grundwehrdienst

| | |
|-------------------|--|
| 06/2001 - 03/2002 | Wehrdienst beim 5. Transportbataillon 220 in Günzburg. |
|-------------------|--|

Schulbildung

| | |
|---------|--|
| 05/2001 | Abitur am Justus-von-Liebig Gymnasium Neusäß |
|---------|--|